UNIVERSITÉ DE RENNES

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Sujet I. - **Terres de Charge et Mousses des Savons de Restriction**

Sujet II. — **Emulsions**

par

R. DELEPLANCQUE, Ingénieur Chimiste de l'Université de Lille

JURY { MM. TREHIN, Président ;
SCHMITT, Professeur ;
FREYMANN, Professeur.

1949

U N I V E R S I T E de R E N N E S

FACULTE des SCIENCES

T H E S E S

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR d'UNIVERSITE

Sujet 1 - TERRES de CHARGE & MOUSSES des SAVONS de RESTRICTION

Sujet 2 - EMULSIONS

par : R. DELEPLANCQUE, Ingénieur Chimiste de l'Université de LILLE

JURY { MM. TREHIN, Président
SCHMITT, Professeur
FREYMANN, Professeur

Vu : le Doyen
de la Faculté de Sciences de Rennes

signé: MILON

Vu : le Président du Jury

signé: TREHIN

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Rennes

signé: HENRY

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

T E R R E S de C H A R G E et M O U S S E S des S A V O N S de RESTRICTION

PLAN GENERAL

Avant propos historique. But poursuivi.

TITRE I : LES FAITS EXPERIMENTAUX -

Chapitre 1 : Nomenclature et Cahier des Charges

" 2 : (A - Les terres de charge en présence d'eau
(B - les solutions aqueuses des savons de soude

" 3 : les mousses et les tensions superficielles des savons.

" 4 : Conclusions et résumé du Titre I

TITRE II - ETUDE THEORIQUE -

Chapitre 1 : Généralités, structures et dimensions.

" 2 : Terres et savons en présence d'eau.

" 3 : Adsorption et tension superficielle.

" 4 : Formation et stabilité des mousses.

RESUME ET CONCLUSION GENERALE.

BIBLIOGRAPHIE

T I T R E I

Avant propos historique

Vue générale sur les matériaux argileux et les savons chargés aux terres " inertes "

Selon Pline les Romains connaissaient déjà les propriétés des terres à foulon et des argiles smectiques, utilisées sous le nom de " cimolia ", de " umbrica terra sarda " pour le traitement des lainages blancs.

Au moyen âge des terres smectiques se vendaient dans les rues de Paris.

D'après le livre d'Antoine Truquet " Les cent et sept cris que l'on crie journellement à Paris, composés en rhimme française pour esjouir les espérits - 1545 - nous reproduisons l'un de ces cris :

" Terre à laver pour dégresser,
" Je la prens dedans les carrières.
" Qui n'en voudra se tire en arrière,
" Qui en voudra j'en ai assez ! "

Plus près de nous, sous une forme moins poétique, nous retrouvons ces " terres à laver " sous la présentation des savons chargés, mis à notre disposition durant les années des restrictions que nous venons de vivre.

Le but de leur utilisation fut alors d'offrir au consommateur, sous la forme déterminée, d'une savonnette ou d'un savon de ménage, une quantité suffisante de matière savonneuse.

La teneur en matières grasses de tels produits de restriction a varié suivant les époques, pour se fixer au taux le plus bas de 10 % d'acides gras. Ce taux extrême était d'ailleurs celui auquel correspondait une mousse juste acceptable, et cette mousse était telle que l'on pouvait alors se demander si la valeur détersive de la terre ne l'emportait pas sur celle du savon en présence !

PRODUITS LEXIVIELS de RESTRICTION -

Pourquoi les savons de guerre qui nous furent offerts, avec parcimonie d'ailleurs, eurent-ils la présentation que nous avons à peine oubliée ?

L'administration tutélaire qui en a décidé obéissait certes à un but d'économie dirigée.

Il fallait présenter à l'utilisateur une quantité suffisante d'une matière savonneuse de qualité elle-même suffisante. Quels en étaient et quels en sont encore les moyens ?

Il est possible d'amener le savon à une dilution dans l'eau telle que la quantité de la solution et sa concentration soient compatibles avec des résultats acceptables.

.../...

C'est sous cette forme que sont connus les savons liquides.

L'usage cependant en a fait décider autrement quant au mode de dilution pratiquement utilisé.

On eut pu aussi pousser la fabrication des " lessives " par l'addition de charges alcalines, à une dose appropriée de savon, et obtenir ainsi un produit lexiviel développant, à l'usage, une mousse plus ou moins abondante.

Outre que de tels produits sont de fabrication assez difficile, il faut rappeler que les grandes quantités de charges alcalines, à produire, et à acheminer aux lieux de transformation, ont rendu le procédé incompatible avec l'état de guerre.

Ces raisons ont fait que seuls les savons à charges inertes ont reçu la sanction de la pratique.

Avant d'en aborder l'étude, citons également une solution mixte, qui consiste à amener le savon disponible à la dilution voulue par mélange à des charges elles-mêmes mixtes. Ces charges composées comportent à la fois une portion inerte, constituée par les charges inertes, et une portion de charge active, constituée par les charges alcalines, détersives habituelles. Telles sont : le carbonate de soude : parfois une fraction de carbonate de potasse, le silicate de soude, le phosphate de soude, etc ...

De tels produits accusent, en vieillissant, des pertes de poids sensibles, dues à l'évaporation. De plus, ils présentent, après un temps plus ou moins long, des efflorescences salines qui leur donnent un aspect désagréable. Ce fait en interdit l'usage pour des produits de qualité.

De telles considérations expliquent bien pourquoi l'on n'a pas introduit, dans nos savons de toilette surtout, de ces charges alcalines.

On sait du reste que le p_H d'une savonnette ne saurait se trouver dans la zone alcaline.

D'autre part on observe parfois, en présence de telle charge alcaline un durcissement excessif, ou, à l'opposé, un effritement progressif du produit fabriqué.

Ces désagréments de présentation n'existent pas ou sont au moins de moindre importance à la vente si l'on n'amène pas le mélange à la forme du pain parallélépipédique habituel.

On lui donne pour cela l'aspect d'une pâte, plus ou moins consistante d'ailleurs.

On réalise ainsi les pâtes à laver ou à récurer que nous avons connues, les unes avec mousse, d'autres sans mousse.

Des sachets remplis de terres inertes, pures ou additionnées de charges actives, ont été proposées aux consommateurs.

D'autres emballages contenaient purement et simplement des argiles.

.../...

Pour compléter le tour d'horizon des produits de nettoyage il faut mentionner aussi l'ajoute, à certains des précédents mélanges, des corps composés, tels que : algimate de soude, méthylcellulose, etc ...dont les propriétés particulières confèrent aux produits obtenus certaines qualités, et à leurs mousses (quand elles existent) certaines caractéristiques de finesse ou de stabilité.

L'emploi des persels - perborates, perphosphates, persulfates, est rigoureusement interdit dans l'économie de guerre.

SAVONS CHARGES AUX TERRES INERTES -

Le mode de dilution réalisé couramment pour nos savons de restriction a fait appel à l'emploi de terres de charge inertes, employées seules ou en mélange.

Ces charges inertes font l'objet de notre présente étude. Pour l'instant, voyons comment se justifie leur emploi, dans l'élaboration des savons de ménage et des savonnettes de toilette.

Les pouvoirs publics responsables, en choisissant de présenter à l'utilisateur des pains de savon et des savonnettes, faits de terre et de savon, semblent avoir eu le souci de ménager la routine de la blanchisseuse, plutôt que celui d'obtenir, du mélange de tels constituants la somme des effets de chacun employé seul.

Un autre mode d'utilisation, efficace des matières eut été d'offrir à la consommation : d'une part, une lessive alcaline à faible teneur en matières savonneuses et d'autre part, un savon chargé pour la toilette à teneur en Acides gras relativement plus élevé. La sauvegarde du linge s'en serait trouvée accrue.

Il faut noter cependant, que du même coup, cette manière de faire et d'envisager l'art du savonnier en guerre, a maintenu en activité la plupart des savonneries et a développé, parallèlement, l'exploitation de certains produits nationaux.

Ceci posé, les taux de matières grasses autorisés (qui se sont échelonnés successivement de 60 - 50 - 40 ... 24 et 15 % pour atteindre le taux le plus bas de 10 % d'acides gras) furent-ils choisis pour utiliser les qualités essentielles du savon et celles plus ou moins certaines, de telle ou telle terre de charge ?

Il faut reconnaitre qu'il n'en fut rien et que seule l'importance des stocks disponibles sur le sol national, à une époque considérée, a imposé ce choix aux responsables des Comités d'Organisation intéressés.

CONSTITUANTS et PROPRIETES des SAVONS CHARGES aux TERRES INERTES -

Nous avons rappelé, qu'au moment le plus critique, le taux de 10 % en acides gras a été celui le plus bas observé durant les années de restriction.

Il semble bien que ce taux soit aussi celui correspondant à la limite de mousse acceptable.

C'est ce seuil de mousse qui force en définitive l'appréciation de la blanchisseuse et de l'acheteur d'une savonnette, et que recherche le fabricant.

.../...

Celui-ci a le souci d'offrir un produit présentant une similitude acceptable avec le savon d'avant guerre.

Pour cela les savons chargés doivent rassembler un minimum de caractéristiques, parmi lesquelles nous citons :

- une faible densité, une couleur plaisante, une apparence agréable, une stabilité suffisante, et, à l'emploi, en plus de la mousse, des qualités détersives suffisantes et un toucher onctueux (absence de points durs, surtout pour les savonnettes de toilette) s'éloignant le moins possible de celui du savon pur.

Or, toutes ces qualités exigibles, souhaitables tout au moins, dépendent à la fois des qualités propres du savon de base et des caractéristiques particulières de la charge employée - ce que nous examinerons -

- Et, pour y parvenir, il eut fallu, durant toute la durée des restrictions, pouvoir choisir les matières premières !

La formule idéale, tant du point de vue présentation du produit que du point de vue de son durcissement etde la tenue de mousse (quantité et aspect) eut été d'employer un savon de base suffisamment dur (donc fait à partir d'huiles concrètes) et d'une composition bien définie (avec un minimum de base de coprah de 10 % du chargement total en huiles) - d'une part - et d'une charge de kaolin seulement - d'autre part.

Les quantités liantes de la charge pallient alors à celles trop faibles du savon en petite quantité - soit 16 % d'un savon compté à 63 % d'acides gras, pour le cas choisi d'un savon chargé accusant 10 % d'acides gras. Il a fallu assurer cependant la fabrication avec d'autres produits de base, soit plus fluides, soit n'ayant pas les qualités moussantes habituelles de quelques huiles de base, dont le coprah par exemple.

Ces huiles de base, imposées par les circonstances étaient génératrices de mousse peu abondante ou peu tenace. Elles durent être utilisées avec toute une variété de terres inertes dont les qualités particulières conditionnaient l'emploi.

Parmi elles, nous citons : absorption d'eau, gonflement, durcissement, rugosité, et aussi, parfois, classe du pain de savon à élaborer : toilette ou ménage.

BUT PROPOSE -

Ce sont d'ailleurs toutes ces caractéristiques et propriétés que nous vous proposons d'étudier au cours de ce travail en vue d'apprécier ou de justifier l'utilisation de tel ou tel produit et d'en proposer un mode de classement " ad valorem ".

Le nettoyage du linge, ou le lavage des mains de l'utilisateur fait intervenir la notion de pouvoir moussant. Nous examinerons ce pouvoir particulier et ses méthodes d'appréciation.

Nous verrons que ce pouvoir particulier de la mousse est concommittant d'un autre phénomène : celui de l'abaissement de la tension superficielle.

En définitive, c'est le test de la mousse qui guide le choix et l'appréciation du consommateur.

C'est donc vers la connaissance des mousses que sera axé par la suite notre travail.

Il nous faudra alors pénétrer le mécanisme de la formation des mousses, de leur stabilité, en même temps que nous étudierons la formation des gels, des couches monomoléculaires, des couches d'adsorption.

Nous aurons ainsi à aborder successivement, dans une première partie expérimentale, l'étude des terres de charge en vue de leur classification ou d'une justification éventuelle de leur emploi et, dans une seconde partie théorique, l'étude du mécanisme de formation des mousses, des gels.

Cette étude, grâce à la connaissance qu'elle apporte des propriétés mécaniques des couches monomoléculaires, peut fournir l'explication des phénomènes mis en évidence par l'expérience.

-:-:-:-:-:-:-:-

TITRE I

LES FAITS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE 1 - NOMENCLATURE et CAHIERS des CHARGES

Liste des terres
Analyse chimique
Analyse physique : granulométrie, etc ...
Classification des terres.

CHAPITRE 2 - A - Les Terres de charge en présence d'eau

B - Les Solutions aqueuses des savons de soude

A - Les terres de charge en présence d'eau :

a - le pouvoir liant
b - le durcissement
c - le pouvoir gélifiant
d - le coëfficient de démulsivité
e - l'indice de colloïdité
f - les variations de tension superficielle.

B - Les solutions aqueuses des savons de soude :

Leurs courbes et surfaces des variations de tension superficielle.

CHAPITRE 3 - LES MOUSSES ET LA TENSION SUPERFICIELLE

des savons purs et chargés

A - Courbes de mousses de trois savons types avec les diverses terres de charge.

B - Courbes de mousses et variations de T.S. d'un savon témoin avec une terre témoin.

CHAPITRE 4 - RESUME ET CONCLUSIONS DU TITRE I -

Orientation des recherches.

CHAPITRE I

NOMENCLATURE et CAHIER des CHARGES

Le tableau fig. 1 que nous trouvons en tête de ce chapitre est le relevé des terres de charges le plus couramment utilisées dans l'élaboration des savons de restriction.

Cette énumération n'est pas exclusive de toute autre qualité et la liste fournie n'est pas limitative.

Les numéros repérés qui accompagnent chacune des terres désignées seront observés durant toute notre étude et identifierons chacune d'elles.

TABLEAU - Fig. 1

Nomenclature des terres de charge utilisées couramment en savonnerie

Désignation	N° repéré
Carbonate de chaux précipité	11
" " pulvérisé	4
Kaolin (blanc et jaune)	1
Argiles smectiques communes	9
Argiles smectiques spéciales (R[illegible]-S 300)	5
Terre plastique	10
Bentonite (Clarsol)	3
Talc	2
Silice	6
Kieselgühr	7
Terre de récupération (des Pétroles)	8

Cette nomenclature n'est pas une liste limitative : elle comprend cependant les terres les plus habituellement employées.

TABLEAU - Fig. 2

Liste des terres de charge expérimentées au Tensiomètre de Lecomte du Nouy en " solution " dans l'eau, à des concentrations et températures croissantes.

N°	Désignation	Concentration ‰
1	Kaolin	1,6,20, 300 ‰
2	Talc	1,6,20, 100,300 ‰
3	Bentonite	1,6,20,50,100 ‰
4	Carbonate de chaux	1,20,100,300 ‰
5	Argile smectique spéciale	1,6,20,50,100,300 ‰
9	" " commune ..	1,6,20,100,300 ‰

Le tableau fig. 2, plus restreint, comporte les Terres de charge spécialement choisies pour être expérimentées au tensiomètre de Lecomte de Nouy, en " solution " dans l'eau.

Le choix qui a été fait de ces terres correspond aux qualités particulières qu'elles décèlent à l'utilisation, dans la fabrication des savons et savonnettes chargés et dans le développement des mousses à l'usage.

.../...

Il est courant en effet de constater que le kaolin, le talc et l'argile smectique commune, d'un emploi facile en fabrication semblent favoriser également le développemnnt de la mousse et surclassent les argiles nuectiques spéciales et les bentonites par exemple ...

Compte tenu de ce fait d'expérience, il était intéressan d'étudier la variation concomittante de la tension superficiel'e. C'est ce que nous développons au chapitre 2 où nous étudions le comportement de nos terres de charge en présence d'eau.

TABLEAU Fig. 3

Désignation	Humidité % sur brut	Perte au feu %	Cendres %	GRANULOMETRIE refus 80	refus 120	refus 200	SiO_2 %	Al_2O_3 Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Densité métrique apparente
Kaolin bl. (Larver)	0.35	11.8	88.2	0.03	0.12	0.84	50	35.7	0.65	0.20	0.37
Talc (Savonner.)	0.01	4.1	95.9	traces	trac.	0.15	53.5	32.0	1.30	10.-	0.48
Bentonite (M F)	10.1	16.4	83.6	"	0.03	3.72	63.8		4.7	5.4	0.72
Carb. chaux (Alv. Roquefavour)	0.04	38.4	61.6	"	0.01	0.67	trac.	trac.	60	trac.	0.90
Argile smectique (spéciale)	0.7	7.6	92.4	0.02	0.02	0.14	68	18	0.8	3.2	0.49
Silice (ACM)	4.8	11.1	89.9	trac.	1.03	6.36	78.2	6.5	3.0	0.9	0.44
Kieselgühr	1.9	4.6	97.4	0.04	0.9	2.3	93	0.9	0.15	0.5	0.22
Barre Pétrole	3.2	12.3	86.7	0.02	0.86	5.76	55.2	30.1	1.1	0.85	0.74
Arg. smectique (commune)	0.4	8	92	1.04	1.98	5.30	67.5	19	1.0	2.9	0.70

Les principales caractéristiques chimiques et physico-chimiques des terres de charge courantes sont rassemblées dans ce tableau fig. 3, dont les différentes colonnes comportent les données analytiques généralement observées et qui comstituent un CAHIER des CHARGES de ces matériaux.

Ces valeurs, résultats d'analyses effectuées par nos soins, sont des moyennes observées pratiquement au cours de plusieurs années d'usage de ces produits.

PREMIERS ESSAIS de CLASSIFICATION des TERRES de CHARGE

L'analyse chimique proprement dite fait apparaitre la parenté de quelques unes parmi les terres soumises à notre étude.

.../...

Par exemple : silice et kieselgühr, d'une part, argiles smectiques spéciales et communes, et bentonite d'autre part.

Le talc et le kaolin de même teneur en silice et mélange fer, alumine, se différencient par la présence de la magnésie.

La décomposition granulométrique révèle une disparité complète des terres étudiées. Elle n'en permet aucune classification ni systématique ni en accord avec les qualités " liantes " observées en fabrication ou les qualités moussantes que dénote l'utilisation.

Seule la rugosité pourrait apparaitre comme un élément de classement, mais cette notion ne révèle en rien les autres propriétés du produit.

L'essai tactile des terres est cependant pratiqué couramment.

Il donne une indication précieuse en ce qui concerne la présence de points durs (dont l'apport peut d'ailleurs être accidentel chez les terres les plus fines).

On classe ainsi les terres en deux groupes : le premier ; celui des ingrédients à réserver à la fabrication " toilette ", le second celui des ingrédients plus grossiers, destinés à la fabrication " ménage ".

En bref, aucunes des valeurs observées et rassemblées dans les tableaux de ce chapitre ne permet d'augurer des qualités de liabilité, de formation de mousse, de durcissement qu'une terre possèdera dans son mélange avec un savon ou avec l'eau.

Il faut noter que dans la même famille d'ingrédients on observe des variations de propriétés parfois très sensibles, généralement inexpliquable pour l'analyse chimique.

Seul, un essai pratique, sur le plan semi-industriel ou sur le plan de la fabrication industrielle même, déterminera du choix d'un produit.

La suite de notre étude nous apportera des données expérimentales nous permettant des classements progressifs, s'appuyant sur des propriétés physico-chimiques bien déterminées.

C'est alors que nous proposerons des classifications de nos terres en fonction de leur pouvoir liant, de leur pouvoir moussant, de leur faculté de durcissement, etc ...

-:-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE 2

A - les Terres de charge en présence d'eau

a - LE POUVOIR LIANT

Avec les tableaux fig 4 et 4 bis, nous abordons un phénomène caractéristique de chacune des terres de charge étudiées, qui a reçu le nom de pouvoir liant et a été expérimenté pour chacune d'elle.

Les figures 4 bis donnent en même temps les deux.

appareillages réalisés à cet effet et qui mesurent par définition la valeur de la résistance à la rupture des pâtes obtenues par mélange avec l'eau.

PRINCIPE ET DESCRIPTION

Le premier appareil est une boudineuse à main.

Le second est une pompe de graissage transformée.

Dans les deux cas un piston mobile sollicite la matière contenue dans le cylindre de boudiner à travers un ajustage calibré.

On opère avec des pourcentages croissants d'eau d'appoint.

Le mélange humide s'échappe verticalement et se rompt sous son propre poids. On pèse le boudin que l'on recueille.

Comme on connait par ailleurs la surface de l'orifice d'échappement, un calcul simple ramène la résistance à la rupture ainsi obtenue, à l'unité de surface.

Le résultat s'exprime en grammes par centimètre carré.

Le mode opératoire découle de l'énoncé du principe et de la description des appareils.

L'appareillage constitué par la pompe de graissage transformée à l'avantage d'être plus maniable et d'exiger moins de matière pour l'essai quelques centaines de grammes d'échantillon suffisent, alors qu'il en faut au moins un kilo pour la boudineuse à main.

..../...

TABLEAU Fig. 4

POUVOIR LIANT

° Désignation	Pouvoir liant g/cm2 en fonction du % d'eau									
	15 %	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Kaolin blanc			refus	50	70	30	8	0		
Talc		refus	15	32	10	7	0			
Bentonite			refus	132	140	135	120	83	55	
Carb. chaux pulv.	refus	20	11	9		11 Carbon.	12	10	chaux précipité 8	0
Argile smectique spéciale	refus	95	100	80	46	22	11	0		
Silice				séparation		11	28	4	0	
Kieselgühr				séparati		21	27	3	0	
Terre de récupération			refus	70	60	34	10	6	0	0
Argile smectique commune	refus	40	53	30	10	0				

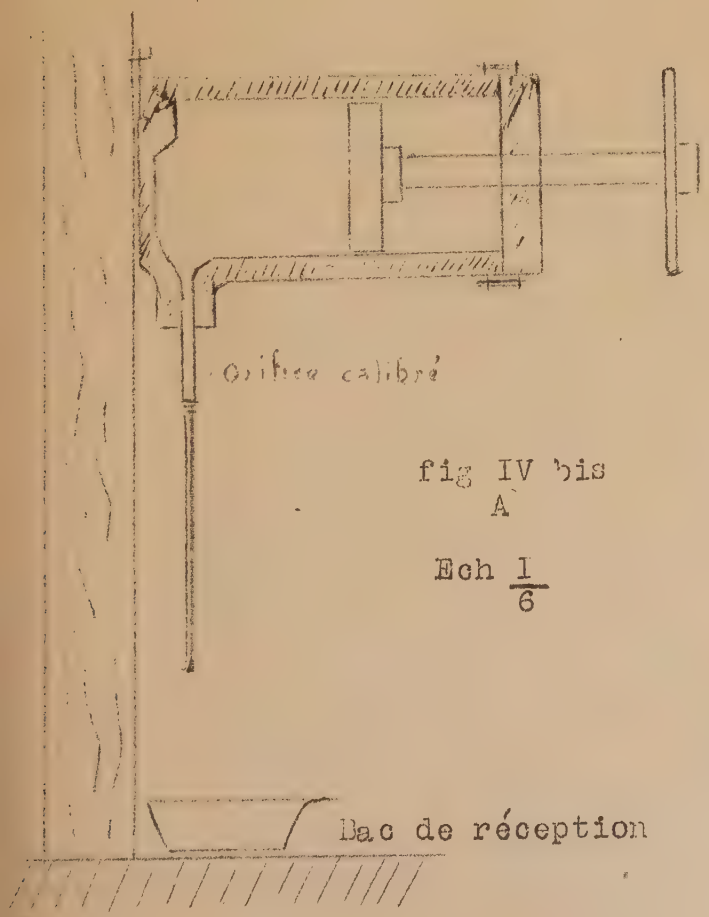


fig IV bis
A

Ech $\frac{1}{6}$

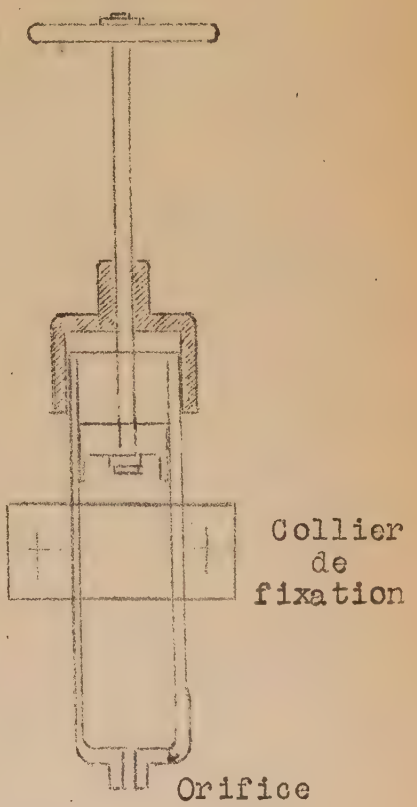


fig IV bis
B

Ech $\frac{1}{6}$

Interprétation des résultats, Allure générale des courbes :

Le phénomène du pouvoir liant - ou indice de liabilité en présence d'eau - est l'un des plus intéressants qu'il nous ait été donné de constater et de mesurer expérimentalement au cours de notre étude sur les terres de charge.

Ce pouvoir liant est évidemment différent suivant le type de terre. Il est même assez variable pour chaque type ou famille.

Nous avons pu cependant obtenir des chiffres moyens très concordants.

Sans anticiper sur les explications théoriques que nous proposons à ce sujet au titre II, nous pouvons écrire ici que ce phénomène physico-chimique est en relation avec la constitution interne du matériau étudié et avec la nature même de ses constituants colloïdaux.

La résistance mécanique observée et mesurée définit en même temps la cohésion du mélange humide, sa résistance à la déformation, et, en conséquence, le comportement final du produit savonneux fabriqué compte tenu évidemment des qualités propres du savon de base employé.

L'allure générale de la courbe obtenue pour chaque type expérimenté fournit cette observation de grand intérêt : en présence d'eau, introduite à doses variables connues, la valeur du pouvoir liant change progressivement de grandeur et passe par un maximum.

La valeur de ce maximum est d'ailleurs observée comme étant la plus grande chez les terres les plus intéressantes au point de vue colloïdal. Ce point de vue colloïdal nous intéressera d'ailleurs bientôt particulièrement.

Retenons pour l'instant que la valeur mesurée sous le nom de pouvoir liant ou d'indice de liabilité est la somme des forces de cohésion, développées en présence d'eau, par la portion colloïdale des terres.

CLASSEMENT des TERRES d'APRES le POUVOIR LIANT

Le phénomène donnant naissance à ce pouvoir liant permet le classement des terres dites " inertes " que nous donnons ci-après, l'ordre étant celui de Valeur décroissante du maximum observé pour chacune :

- 1 Bentonite
- 2 Argile nuectique spéciale
- 3 Kaolin
- 4 Argile smectique commune
- 5 Talc
- 6 Carbonate de chaux
- 7 Silice
- 8Kieselgühr

Or, si l'on s'en rapporte à l'expérience journalière de la fabrication, le choix de l'utilisateur ne se fait pas suivant le même ordre.

l'ordre de préférence du chef de fabrication est le suivant ;

1 - Argile smectique spéciale
2 - " " commune
3 - Bentonite
4 - Kaolin
5 - Carbonate de chaux
6 - Talc
7 - Silice
8 - Kieselgühr

On voit que, si les quatre premiers termes, d'une part et les quatre derniers termes, d'autre part, sont toujours les mêmes, les places ne sont pas identiques dans chacun de ces deux groupes.

Nous proposons l'explication que : a) le savon en présence apporte ses qualités physico-chimiques propres qui modifient l'allure du phénomène.

b) le maximum d'intensité de ce phénomène étant fonction de la teneur en eau, il faut remarquer que la richesse en humidité totale du savon charge terminé, n'atteignant pas 10 %, est dans tous les cas, beaucoup plus faible que celle des mélanges terre plus [illegible] étudiés.

La terre de charge n'est pas sollicitée, dans ces conditions, de développer son pouvoir liant, en l'absence de la quantité d'eau nécessaire à la formation d'un gel colloïdal.

N.B.- La méthode proposée n'est pas applicable aux mélanges terre et savon de la fabrication elle même. La valeur des pressions à atteindre pour faire " boudiner " de tels mélanges est incompatible avec l'appareillage disponible.

b - Le Durcissement des terres en présence d'eau

L'observation et la mesure du durcissement des terres de charge en mélange avec une quantité d'eau déterminée (25 %) a fourni des indications qui permettent d'envisager un ordre de classement.

La fig. 5 donne la description de l'appareillage simple réalisé à cette occasion. Nous y trouvons également le principe de la mesure et le mode opératoire.

L'ordre de classement des produits, par valeur décroissante de leur durcissement, est le suivant, au bout de 48 heures :

1 - Kaolin
2 - Silice
3 - Bentonite
4 - Talc
5 - Argile smectique commune
6 - Carbonate de chaud
7 - Argile smectique spéciale
8 - Kieselgühr

Le Kaolin se détache nettement. Il en est de même du Kieselgühr qui abandonne Silice, de la même famille cependant mais beaucoup plus poreux, donc susceptible d'absorber beaucoup plus d'eau.

Ce classement, comme celui précédemment donné pour le pouvoir de liabilité, est également différent du classement de l'utilisateur.

.../...

C'est ainsi que le dernier devenant le premier on donne alors cet ordre de préférence, au point de vue considéré :

- 1 Kielselgühr
- 2 Silice
- 3 Argile smectique commune
- 4 Kaolin
- 5 Carbonate de chaux
- 6 Talc
- 7 Argile smectique spéciale
- 8 Bentonite

Comme précédemment nous expliquons ces différences d'appréciation par le fait que la présence du savon modifie l'allure du phénomène et que d'autre part les conditions d'humidité totale ne sont pas identiques.

Ces comparaisons suggèrent cependant l'idée que les terres ont une capacité d'absorption vis à vis de l'eau très variable de l'une à l'autre.

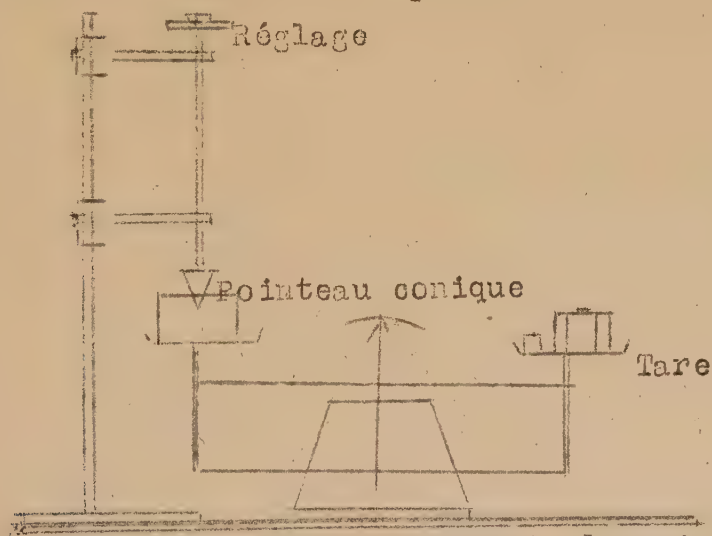
Ce fait est largement utilisé d'ailleurs en cours de fabrication quand il faut, dans un mélange donné, masquer l'effet d'un excès d'eau.

FIGURE 5

DESCRIPTION SOMMAIRE de l'APPAREILLAGE de MESURE de DURCISSEMENT

L'appareil comprend essentiellement :

1) un socle, support d'un pointeau règlable
2) une balance Roberval ordinaire représentée schématiquement.



PRINCIPE de la MESURE - Sous poids constant, le pointeau de cuivre poli s'enfonce dans la matière en expérience. A l'équilibre, on mesure le diamètre de l'empreinte ainsi obtenue. Un calcul ramène à l'unité de surface. Le résultat s'exprime en kilo par centimètre carré.

MODE OPERATOIRE -

1) Equilibrage du poids du bloc de matière à essayer,
2) Contact du pointeau et de la surface horizontale,
3) Charge de la balance avec le poids constant choisi (2 kgs)
4) Ramener la balance à l'horizontale
5) Mesure du diamètre de l'empreinte et calcul de la charge à l'unité de surface (ouverture du cône : 60°)

N.B.-Pour les observations et mesures aux temps 24/48 et 96 heures, les godets remplis du mélange terre + eau étaient maintenus en atmosphère humide pour éviter le durcissement par dessèchement de la surface.

FIGURES 6

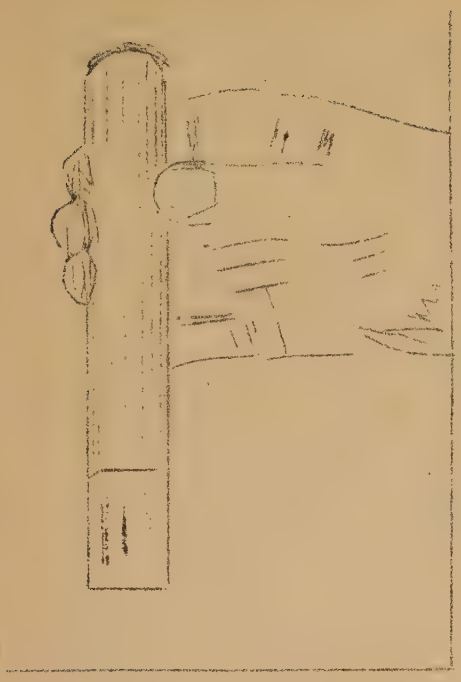


fig 6

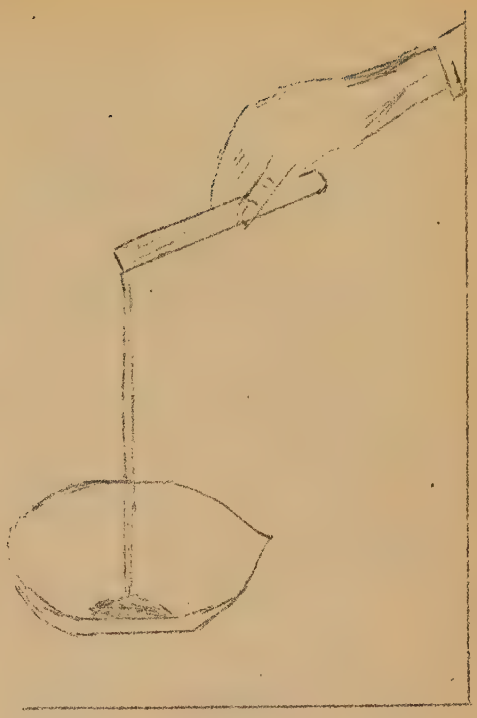


fig 6

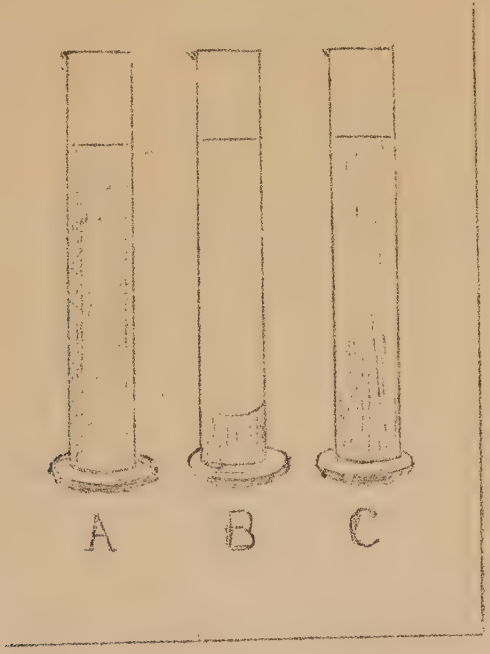


fig 6 ter

c Le pouvoir gélifiant - d, Le coëfficient de démulsivité

Certaines charges donnent lieu à des observations spécifiques qui les classent.

Nous voulons parler en particulier des bentonites qui fournissent un gel caractéristique, dans des conditions convenables.

Comme le montrent les figures 6, ce phénomène ce formation d'un gel présente, de plus, le caractère de la réversibilité, à savoir qu'un gel , rigide au repos, devient mobile par agitation, et qu'il reprend sa rigidité après un nouveau repos.

Nous développerons amplement cette particularité au point de vue théorique, au titre II.

Notons seulement que cet essai permet de classer, pratiquement :
a) les bentonites si le gel est obtenu avec 20 % de l'ingrédient
b) les argiles smectiques spéciales, si le gel exige 50 % du produit.

Les autres terres inertes donnent un phénomène moins spectaculaire et fournissent l'occasion, dans les mêmes conditions expérimentales et avec le même appareillage, de réaliser, l'essai de démulsivité.

(Par définition, c'est la quantité d'eau séparée à partir
(d'un mélange à 10 % dans l'eau, de la terre considérée
(après un repos de 24 heures

Le tableau fig. 6 donne les valeurs observées pour plusieurs terres.

La fig. 6 bis donne la description de l'appareillage simple utilisé, en même temps que le principe de la mesure et le mode opératoire.

La fig. 6 ter schématise un essai de ce genre conduit comparativement avec :

Bentonite (A), Talc (B) et Kaolin (C)

Dans le cas de la Bentonite (A) on observe un gel stable qui emplit toute l'éprouvette. Le coëfficient ou indice de démulsivité est alors nul, d'après la définition même.

La reproduction (B) correspond à l'essai d'un talc, que l'on retrouve au fond de l'éprouvette, après le repos de 24 heures imposé.

En (C), le Kaolin donne l'image d'un dépôt moins net, une certaine fraction est restée en suspension qui est la portion colloïdale déjà mentionnée.

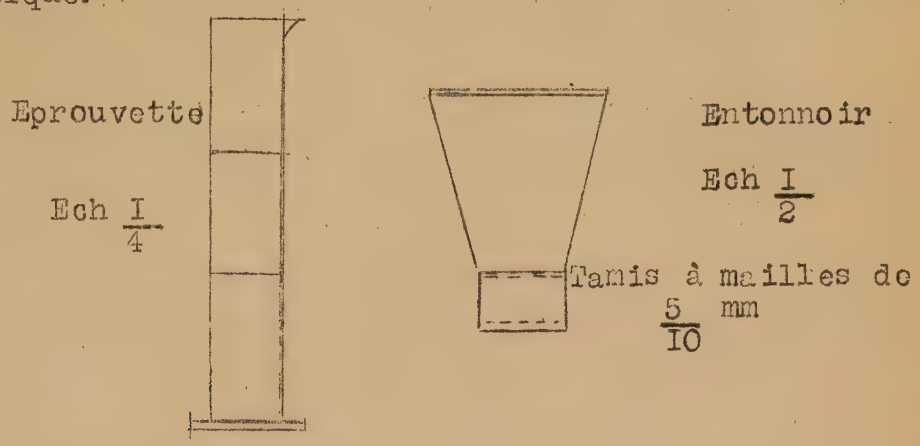
Il est intéressant de rapprocher ce dernier essai de démulsivité de celui de la mesure de l'indice de colloïdité ou de la partie liquide surnageante est éliminée après 24 heures.

.../...

APPAREILLAGE de MESURE du POUVOIR GELIFIANT
et du coëfficient de démulsivité
- FIGURE 6 bis

DESCRIPTION -

L'appareillage comprend :
1) une éprouvette graduée à pied
2) un entonnoir métallique dont l'orifice d'écoulement est muni d'une toile métallique.



PRINCIPE de la MESURE -

En présence de 80 parties d'eau, 20 parties de terre à essayer peuvent donner lieu à l'une des observations suivantes :

a) la terre se dépose assez rapidement,
La hauteur de l'eau qui surnage au bout de 24 heures est la mesure du coëfficient de démulsivité

b) la terre ne se dépose pas et forme un gel.
Le coëfficient de démulsivité est égal à zéro. Le phénomène de prise se détruit par agitation et se reproduit de nouveau indéfiniment, par repos.
Les terres donnant lieu à cette observation sont à ranger dans la catégorie " Bentonite ".

MODE OPERATOIRE :

Pour assurer une parfaite dispersion de la terre dans l'eau, il y a lieu d'utiliser l'entonnoir-tamis. En opérant par petites fractions on saupoudre ainsi la terre sur la surface liquide et on évite les grumeaux.

Agiter vigoureusement pour homogéniser le mélange.
Abandonner au repos pendant 24 heures.

TABLEAU Figure 6

LE COEFFICIENT de DEMULSIVITE

N°	Désignation	Valeur du coëfficient
- 1	..... Kaolin	80
- 2	.....Talc	90
- 3	..... Bentonite	0
- 4	..... Carbonate de chaux	90
- 5	..... Argile smectique spéciale	80
- 6	..... Argile smectique commune	90

.../...

La classification qui en résulte correspond au comportement particulier de la bentonite, qui forme un gel et accuse un coëfficient de démulsivité qui est nul par définition.

L'argile smectique spéciale laisse se séparer dans les condition de l'expérience 80 % de l'eau, comme le Kaolin d'ailleurs.

Viennent ensuite : le talc, le carbonate de chaux et l'argile smectique commune, qui donnent un coëfficient de démulsivité de 90.

Ces variations s'expliquent par le fait que seule reste dans l'eau la partie colloïdale, la partie granuleuse se décantant au fond de l'éprouvette.

Il faut rapprocher cet essai de démulsivité de celui de la mesure du coëfficient de colloïdité, réalisé d'ailleurs avec des liquides différents, mais où les liquides, surnageant au bout de 24 heures, sont éliminés après chaque repos.

è - Le Coëfficient ou indice de colloïdité

Les propriétés colloïdales des terres, déjà pressenties et qui sont celles qui nous retiendrons le plus, sont ici soumises à une épreuve conventionnelle.

Nous reprenons les terres précédemment désignées pour être essayées à la balance tensiométrique de Leconte du Nouy.

La mesure de leur coëfficient de colloïdité, ou indice de colloïdité, est effectuée d'après un processus inspiré de la méthode proposée par ailleurs pour la mesure du coëfficient de démulsivité.

La portion colloïdale, qui est ici la seule qui nous intéresse, est celle éliminée dans les eaux de lavage après chaque repos de 24 H. Cette portion colloïdale, ramenée en % de la prise d'essai, définit l'indice de colloïdité.

TABLEAU Figure 7

Coëfficient de colloïdité

N° et Désignation	% Colloïdale de la terre, après 3 lavages et repos (24 heures) avec :		
	eau distillée	eau + 1 ‰ Na OM	eau plus 1 ‰ savon type
1 Kaolin	7.5	52.5	23
2 Talc	9	34	1
3 Bentonite	56	98	72
4 Carbonate de chaux ...	12	30	8
5 Arg. smectique spéciale	7	90.5	54
9 Arg. smectique commune.	5	46.5	23

Le Tableau 7 comporte les résultats de la mesure des valeurs de cette portion colloïdale dans diverses conditions de dissolution.

Nous avons utilisé successivement : l'eau distillée, l'eau distillée avec 1/1000 de soude, et l'eau distillée avec 1/1000 de savon repère T que nous utiliserons par la suite.

On lit dans ce tableau que la bentonite, du fait de sa nature spéciale, possède le coëfficient de colloïdité le plus élevé dans tous

.../...

Vient ensuite l'argile smectique spéciale, qui s'en rapproche. Puis, par ordre décroissant de colloïdité, le kaolin, l'argile nuectique commune, le carbonate de chaux et le talc.

Nous verrons bientôt que c'est dans le même ordre que se rangent ces mêmes terres au point de vue de la résistance mécanique des couches d'absorption qu'elles forment en présence d'eau.

Retenons donc cet ordre de classement faisant intervenir cette notion d'indice de colloïdité :

- 1 Bentonîte
- 2 Argile smectique spéciale
- 3 " " commune
- 4 Kaolin
- 5 Carbonate de chaux
- 6 Talc

f - Les Variations de Tension Superficielle des Solutions des terres de charge inertes dans l'eau - à diverses concentrations et diverses temperatures -

Les " solutions " dans l'eau des terres de charge dont nous poursuivons l'étude ont déjà donné lieu, dans ce qui précède, à différentes mesures et observations, et à l'appréciation de plusieurs coëfficients ou indices - effectués généralement par des moyens simples de laboratoire.

Nous abordons maintenant le domaine des mesures de la Tension Superficielle des solutions, au moyen d'un appareillage spécialement étudié et réalisé à cet effet.

Le Tensiomètre de Leconte de Nouy, dont il s'agit, est un instrument de choix, d'un maniement simple et automatique. Les lectures des résultats s'y font aisément et sans calcul puisque le disque gradué porte les valeurs cherchées directement exprimées en dynes par centimètre carré.

Nous avons éprouvé également la sensibilité de l'appareil qui est grande et à la mesure d'ailleurs de la sensibilité du phénomène étudié :

1) Nous renvoyons à ce propos aux valeurs de Tension Superficielle de Laurate Na à faibles concentrations.

2) La reproductibilité des mesures effectuées et des valeurs observées est par ailleurs parfaite.

3) Nous avons été amené à compléter l'appareil de Leconte de Nouy, mis à notre disposition, par un dispositif de cuve chauffable qui nous a permis d'effectuer notre travail aux différentes températures envisagées.

La reproduction photographique qui accompagne cet exposé complète notre présentation de cet appareillage. De même la fig. 8 bis qui le schématise.

SCHEMA de FONCTIONNEMENT

A l'équilibre, la torsion du fil maintient la pellicule formée

..../...

autour de l'étrier. 22

La T.S. superficielle absolue se lit sur le disque gradué directement en dyne/cm.

La pellicule comporte 2 lames moléculaires qui cèdent à l'effort exercé par la torsion du fil.

Un dispositif d'arrêt automatique fonctionne alors qui stoppe le moteur d'entrainement.

Un dispositif de chauffage de la cuve permet d'opérer à diverses températures - pratiquement de 15 à 75° environ

FIGURE 8 bis

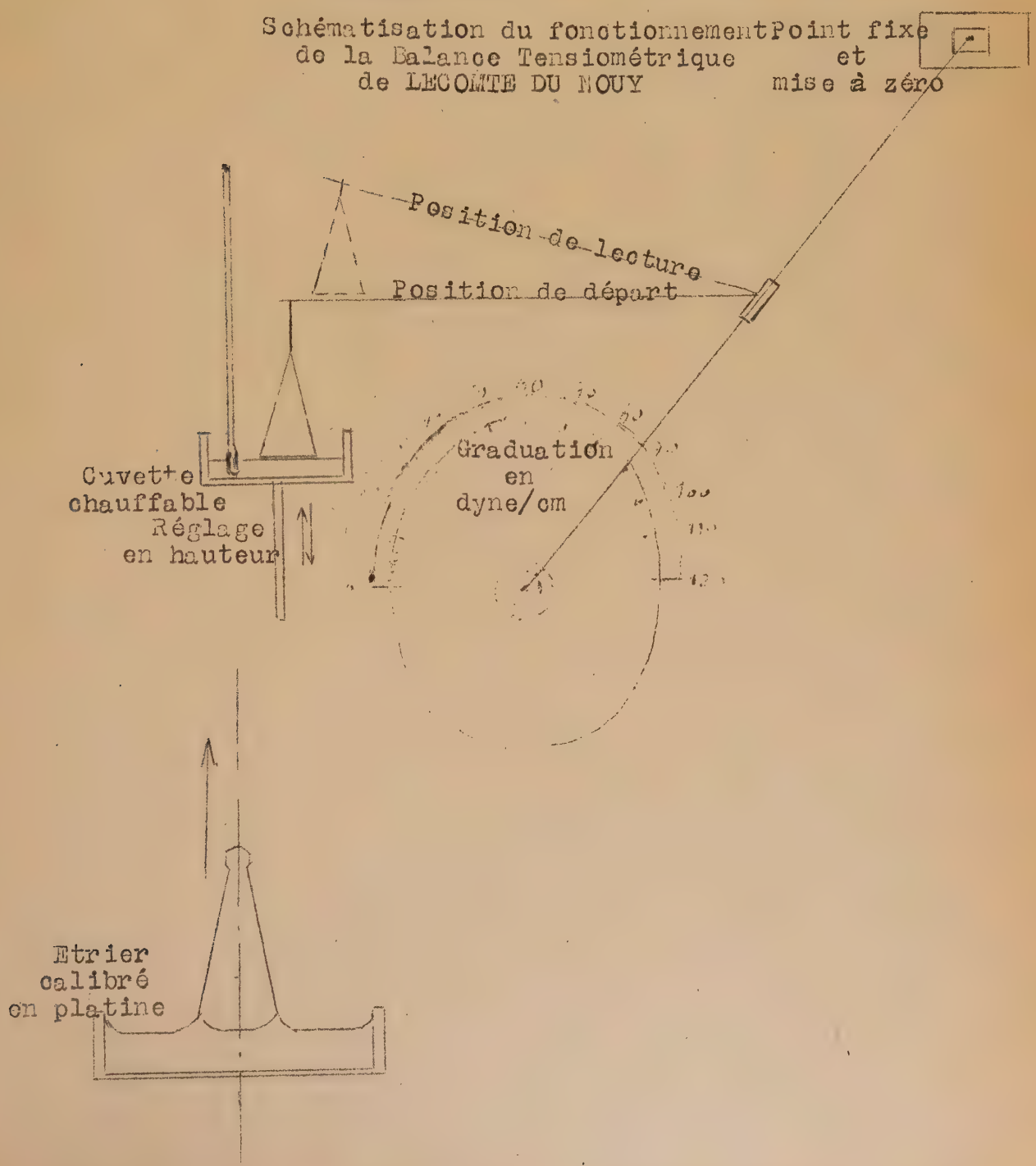


TABLEAU Fig. 8

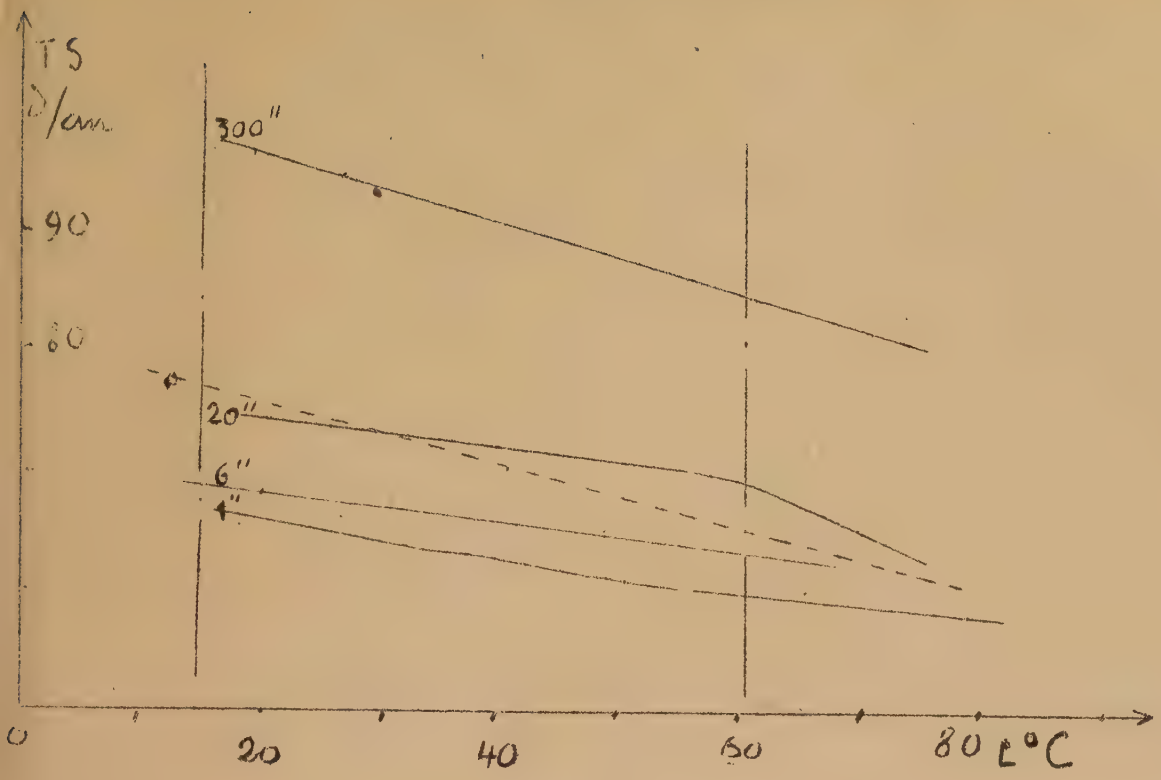
I - Variation de Tension Superficielle en fonction de la température et de la concentration pour Terres de charge en présence d'eau.

N°	Désignation	Concentration : 1 ‰ t° C	TS	6 ‰ t° C	TS	20 ‰ t° C	TS	50 ‰ t° C	TS	100 ‰ t° C	TS	300 ‰. t° C	TS
1	Kaolin	19	66.2	20	68.7	26	72.8					19	97
		49	60.6	48	65.1	60	59.4						
		64	60.	65	62.8	69	64.8					62	84
2	Talc	20	64.3	22	63.4	20	74.3			23	84	17	92
		36	59.6	45	62.5	48	71.2			48	81.6		
		55	50.										
		65	57.5	63	65.	66	65?			67	82.7	60	85
										100 ‰		100 ‰	
3	Bentonite	20	83.8	20	80.2	20	79.8	24	74.7	30	107	19	115
		46	80.5	46	76.3	46		50	80.3	40	134	50	160
		60	78.4	60	75	60	75	64	110	60	163	65	160
4	Carbonate de Chaux	15	67			20	75			20	80	17	90
		40	60			50	71			50	80		
		60	55			65	68			65	81	60	80
5	Argile Smectique spéciale	18	78.6	18	62	18	63.4	18	67.6	18	65.6	19	71.
		60	67.6										
		64	66.	61	62.8	62	63.6	55	65.2	58	67.2	66	64.
9	Argile Smectique commune	18	67.8	18	70.9							12	91.
		23	67.1			23	70.3			22	34.3		
		40	60.5	40	66.2	40	62.5			38	66.0	44	82.
		62	59.2	65	65.6	62	61.4			62	68.2	62	68

I - Valeurs des Tensions Superficielles des Terres en solution dans l'eau, à 15° et 60° C

N°	Concentrations		1 ‰	6 ‰	20 ‰	50 ‰	100 ‰	300 ‰
	Kaolin	15°	67	69	75			98
		60°	60	63	70			85
	Talc	15°	65	66	74		84	92
		80°	60	63	67		82	85
	Bentonite	15°	85	82	82	75	97	107
		60°	78	75	75	102	165	175
	Carbonate de chaux	15°	67		75		80	90
		60°	55		68		30	80
	Argile smect. spéciale	15°	80	62	63	65	66	72
		60°	68	63	64	66	67	65
	Argile smect. commune	15°	68	71	73		63	90
		60°	59	65	61		68	71
	Eau distillée	15°	77					
		60°	65					

Fig 8 - I.Kaolin



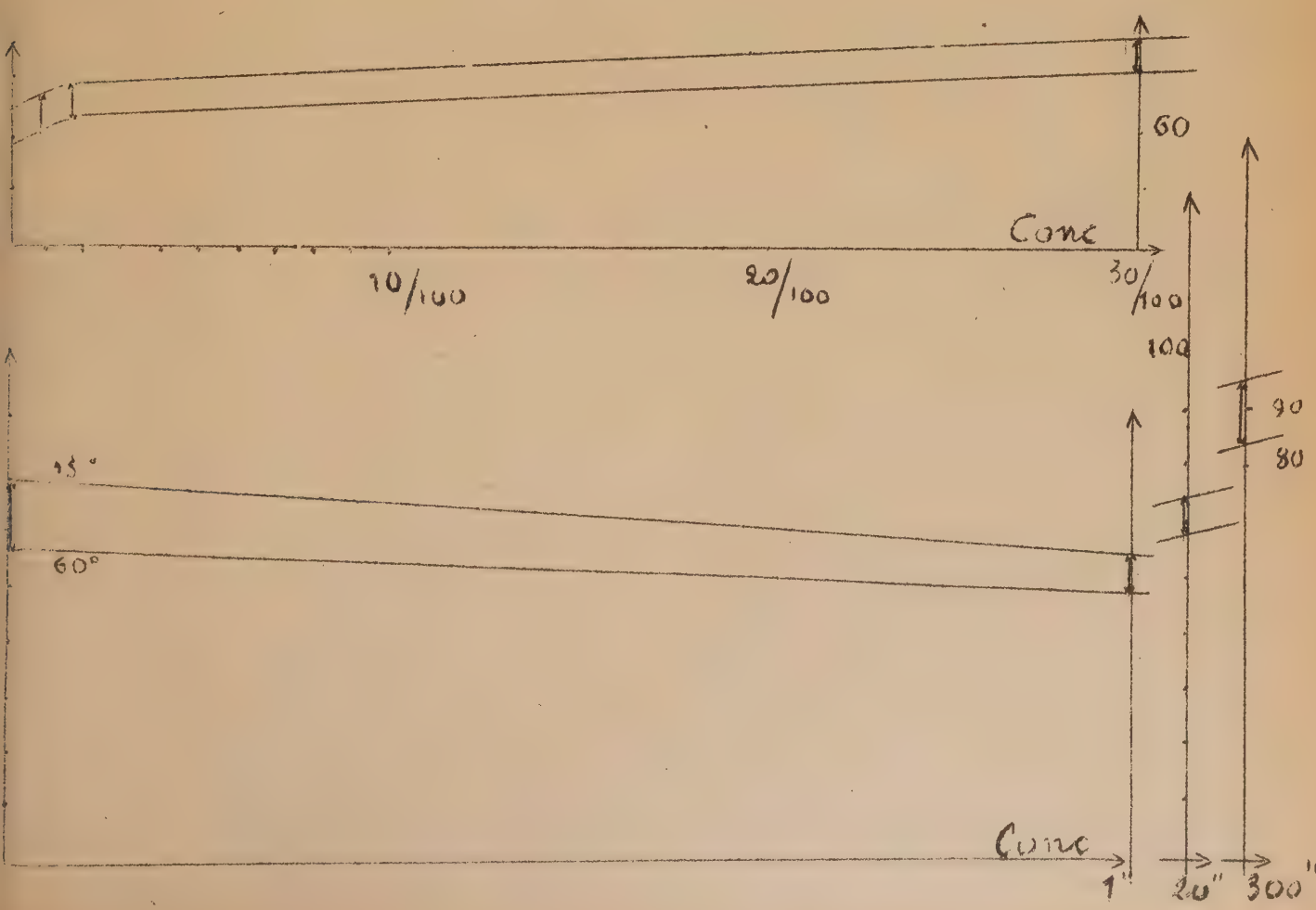


Fig 8- 2.Talc

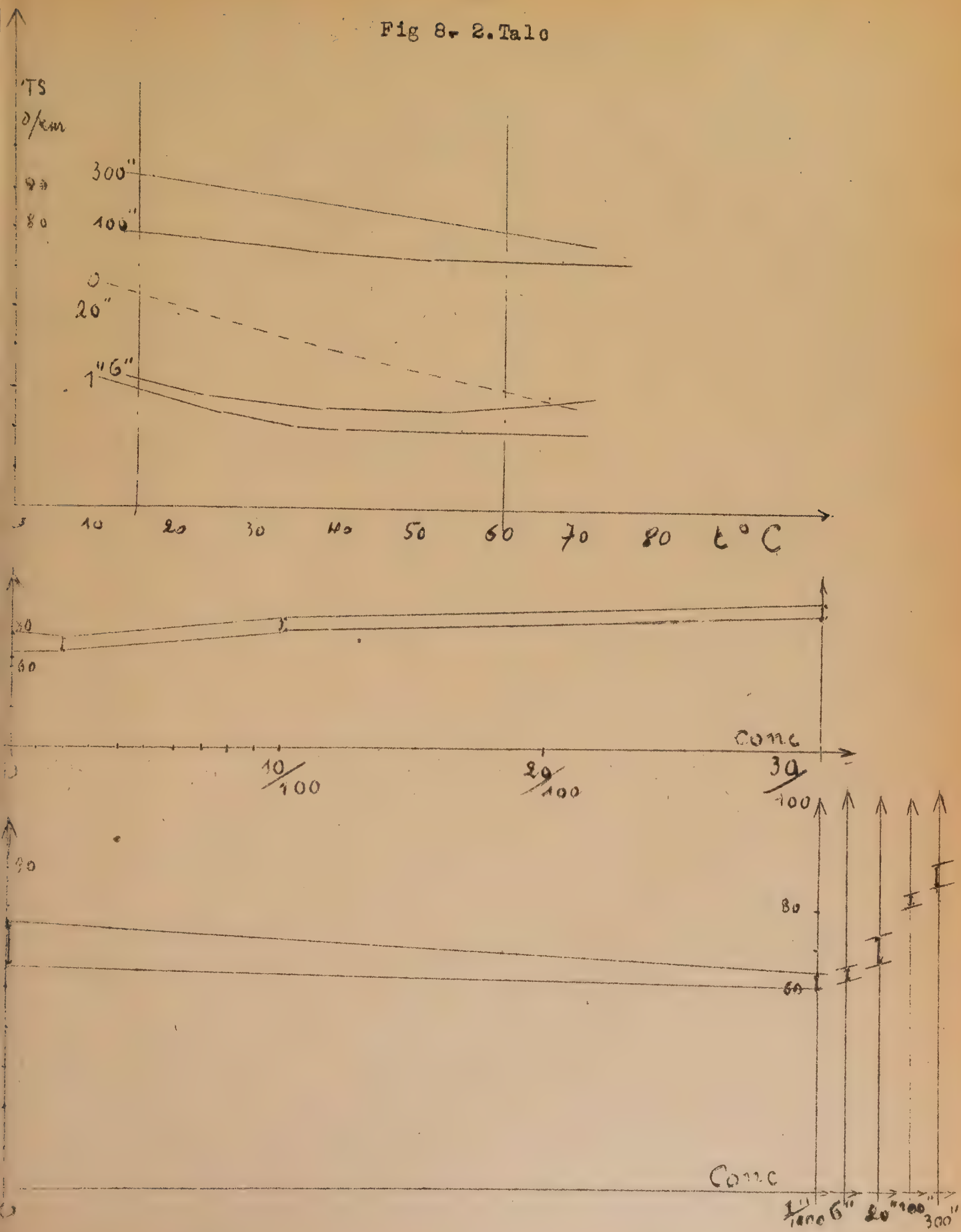
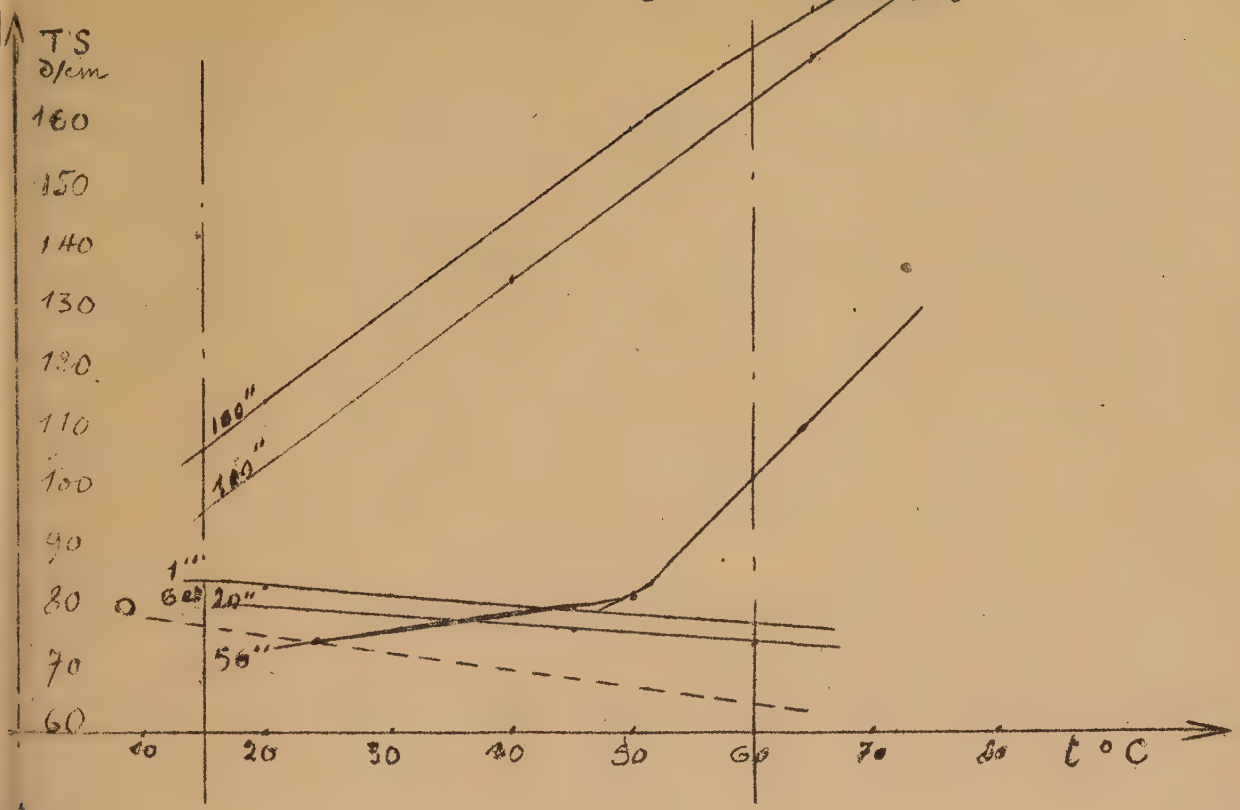

TS
D/cm
300"
100"
20"
1"6"
10
20
30
40
50
60
70
80
t°C
Conc
10/100
20/100
30/100
80
60
Conc
1"
1"6
20"
100"
300"

Fig 8 - 3. Bentonite



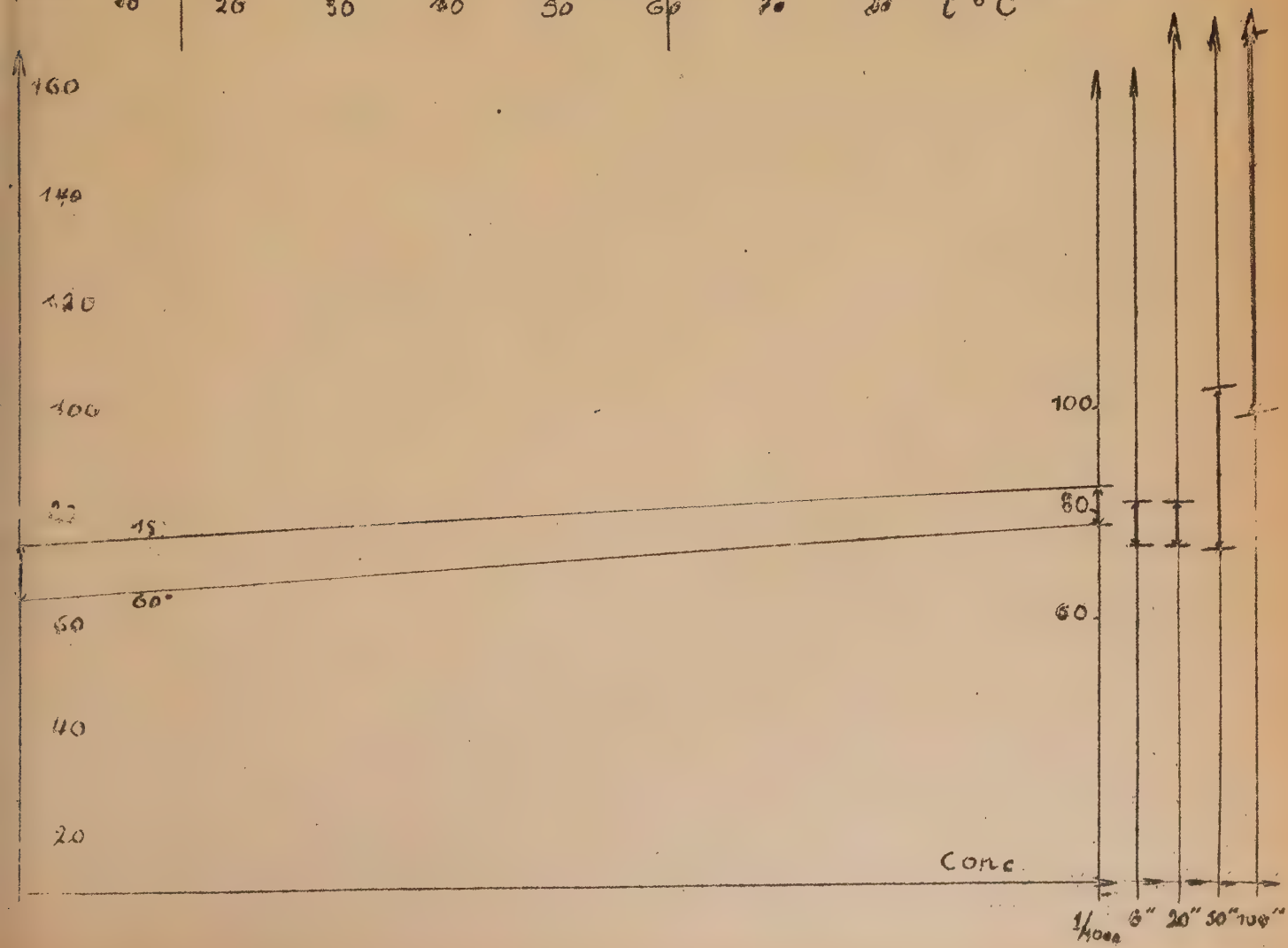
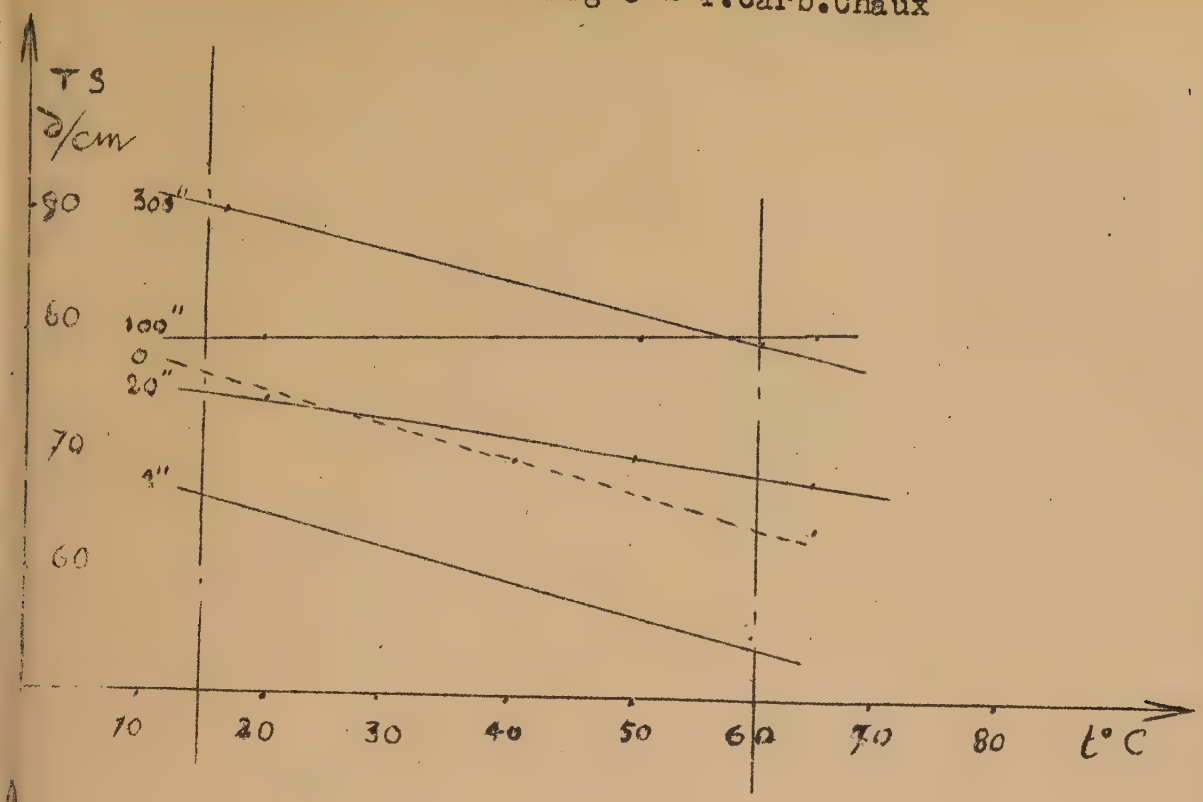
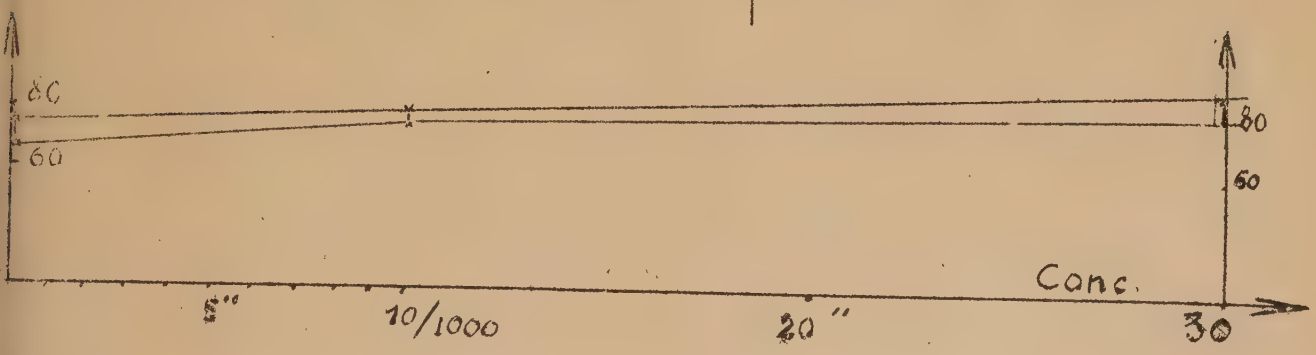


Fig 8 - 4.Carb.Chaux





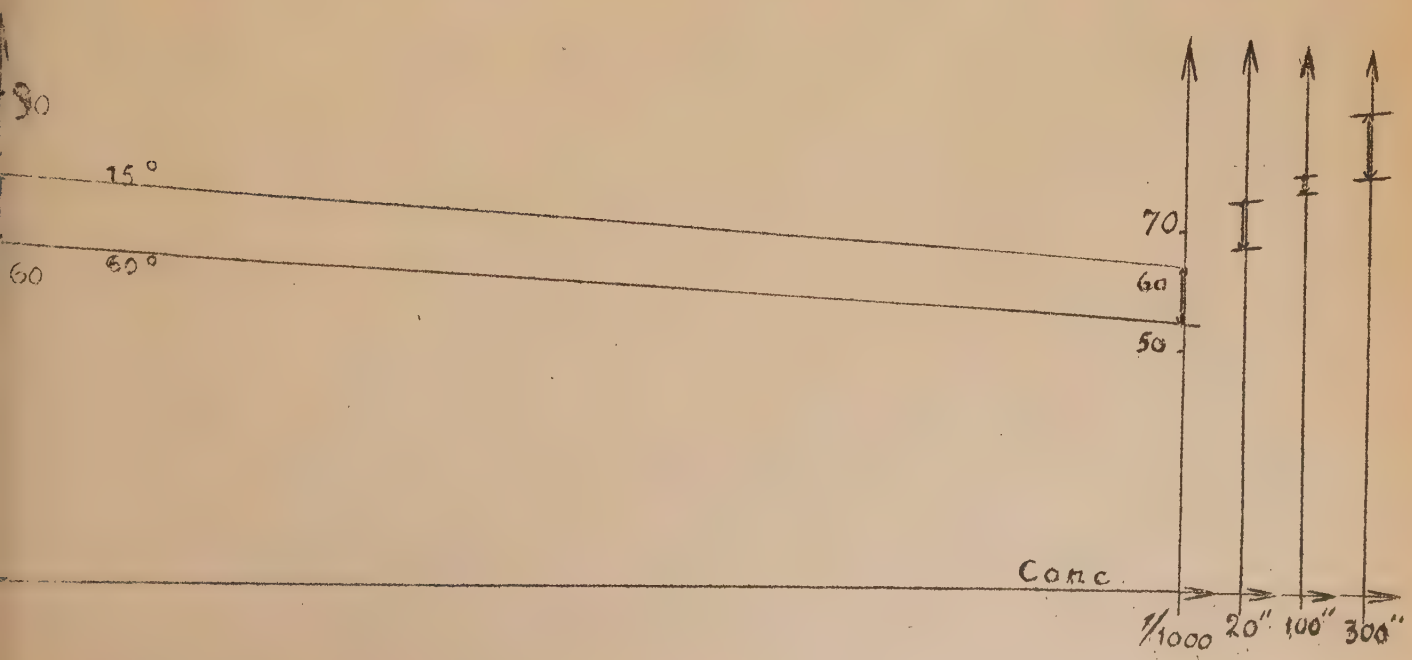


Fig 8 - 5.Arg.Smect.Spé.

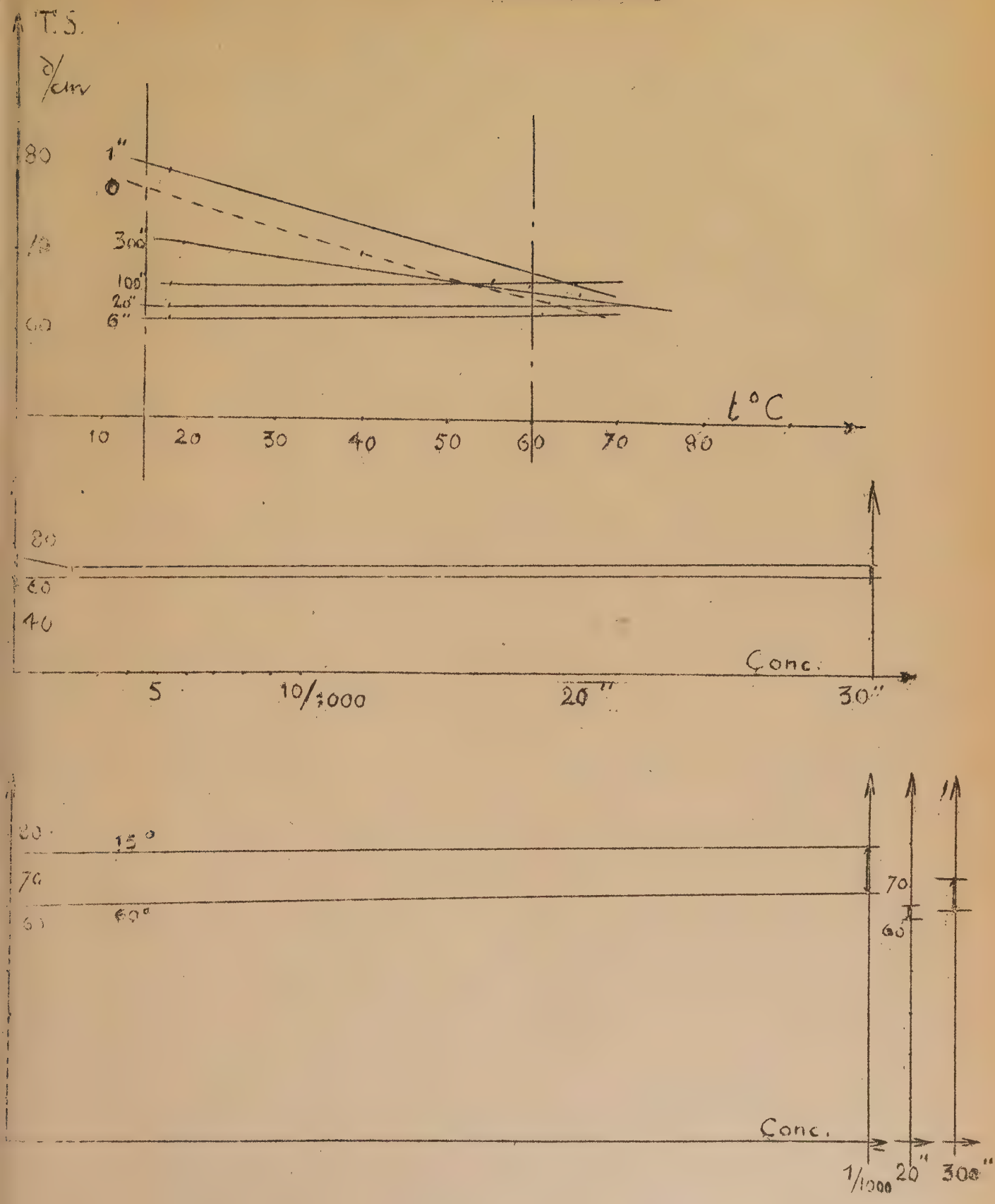
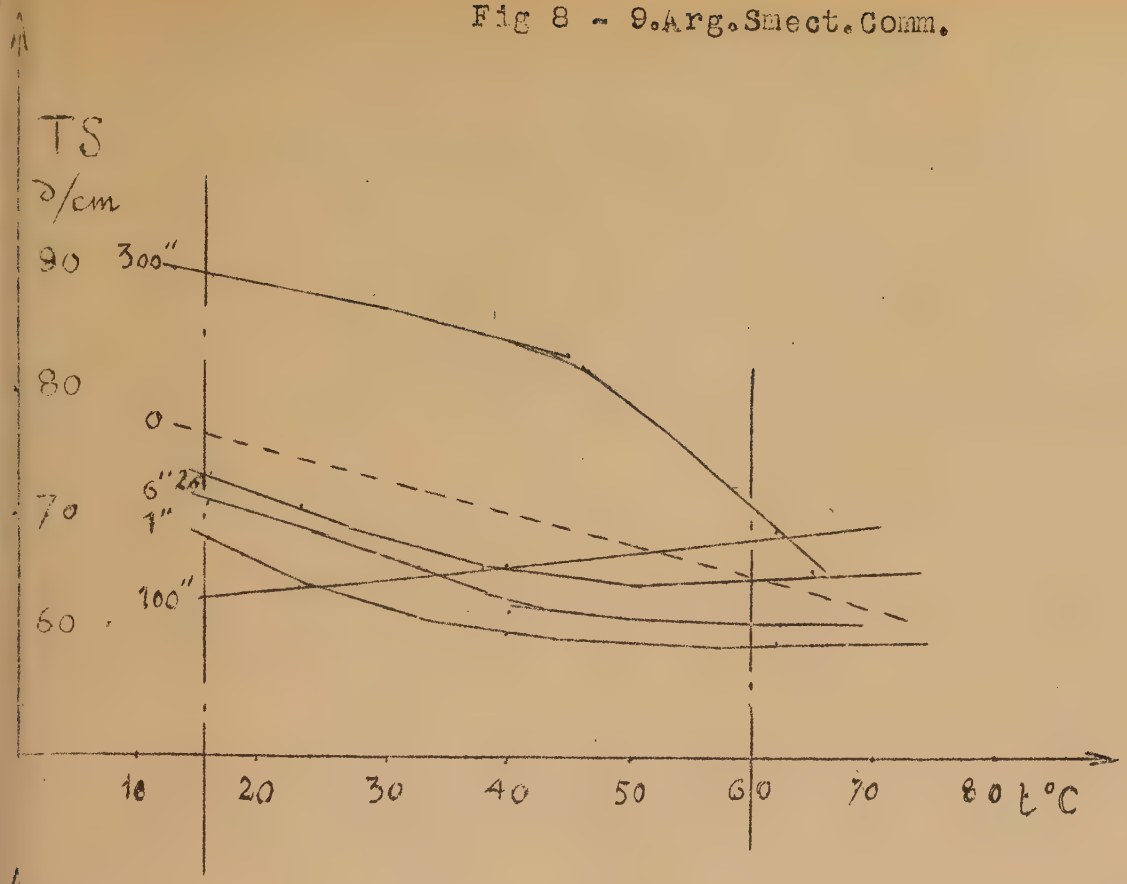
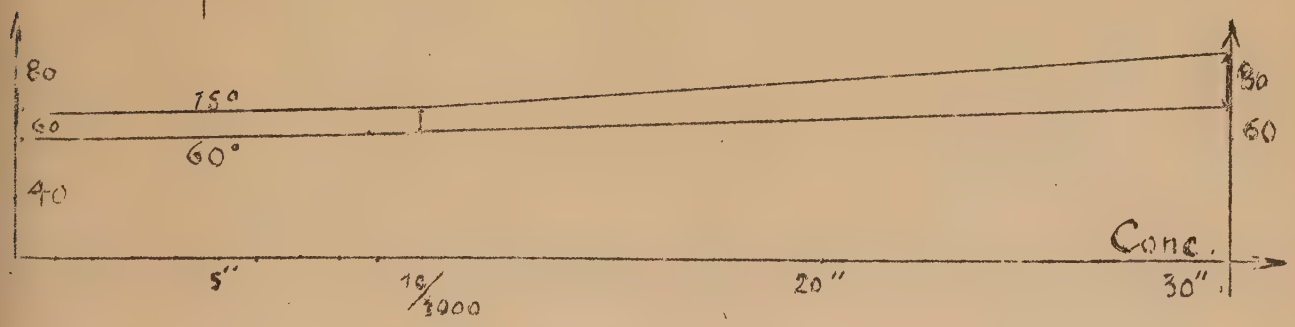
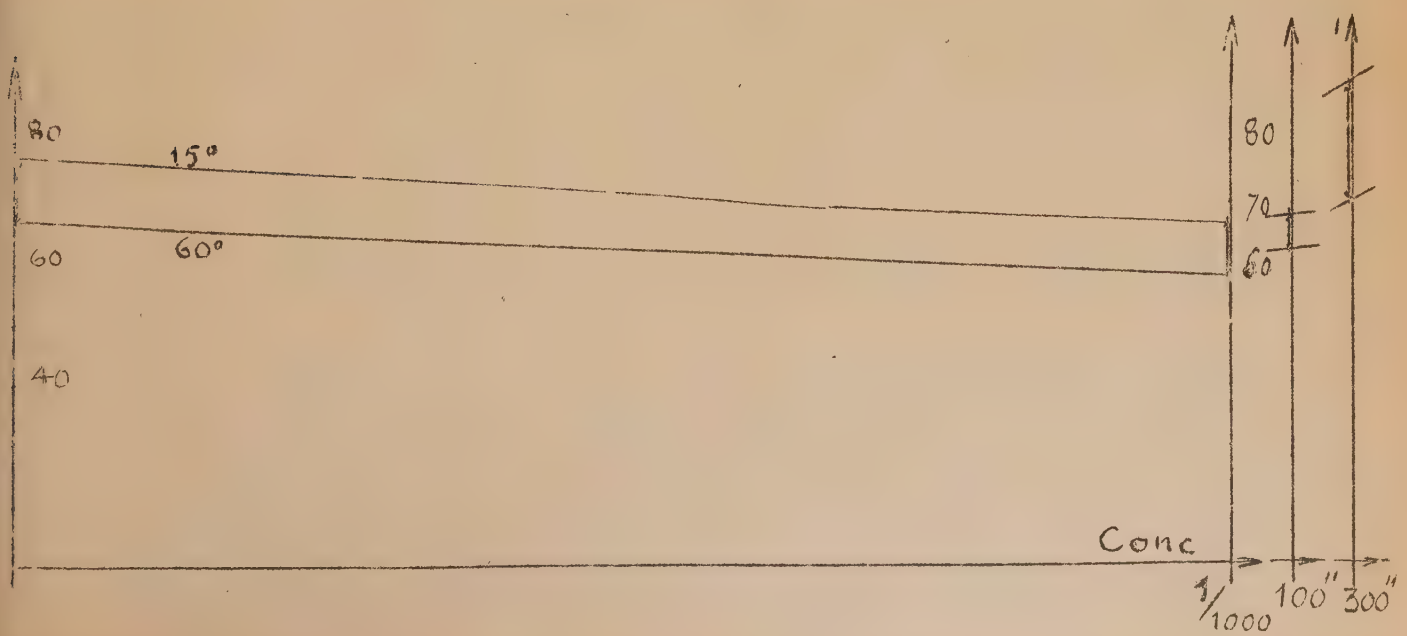


Fig 8 - 9.Arg.Smect.Comm.







Interprétation des résultats des Variations de T.S.

Ainsi que nous l'avons pressenti par nos examens précédents nos terres de charges, en présence d'eau, développant bien, dans certaines conditions, leurs qualités colloïdales.

La formation de couches d'adsorption est un test probant pour montrer les qualités colloïdales de tels matériaux, que par ailleurss on qualifie de terres " inertes ".

Ces couches d'adsorption sont mises en évidence par les variations de la Tension Superficielle de l'eau en leur présence.

Nous avons poursuivi ces essais à des concentrations croissantes et à des températures différentes, avec l'appareil de Lecomte du Nouy aménagé avec une cuve chauffante.

Dès les premiers essais des variations sensibles de la valeur de la T.S. apparurent.

Les résultats de nos mesures sont consignées dans les tableaux fig. 8 et sont reportés sur les courbes de même référence fig. 8, sous forme de trois diagrammes d'échelles différentes.

Le premier diagramme donne la T.S. en fonction de la températur

Le second présente la T.S. en fonction de la concentration, de même d'ailleurs que le troisième diagramme, mais à échelle plus faible et dans la partie " sensible " de la courbe.

La Bentonite surclasse toute autre terre par la formation de couches d'adsorption de haute résistance mécanique.

A partir de la concentration 100/1000, soit 10 %, on sait par ailleurs que l'on commence à observer la formation d'un gel.

La T.S. développée à cette même concentration de 10 % sort des limites de mesures de l'appareil.

Aux faibles concentrations la bentonite donne des valeurs de T.S. qui sont toujours au-dessus de la valeur de référence de l'eau. Retenons cette prticularité que la Bentonite présente seule.

Pour les autres terres, il faut atteindre une forte concentration, soit 30 % pour obtenir des augmentations de la valeur de T.S.

Cette valeur n'est jamais atteinte dans les emplois pratiques, Par contre, toutes les terres autres que la bentonite, aux concentrations normales d'emploi ou l'on recherche la mousse, abaissent la T.S. de l'eau.

Parmi elles, le talc et le carbonate de chaux apparaissent moins actifs et ne s'éloignent pas sensiblement de la valeur de référence de l'eau pure. En bref, retenons que les variations de T.S. mesurées ici attestent bien la formation de couches d'adsorption de propriétés mécaniques différentes, suivant les concentrations et les températures, celles-ci n'abaissant d'ailleurs les valeurs de T.S. que de quelques dynes. Cependant, hormis la bentonite qui se détache du groupe, les terres de charge étudiées affectant peu la T.S. de

.../...

de l'eau aux concentrations où on les rencontre pratiquement.

Le sens de la variation est alors celui de l'abaissement de la T.S. de la solution considérée.

Notons ici que les " solutions " des terres de charge dans l'eau à toutes les concentrations et températures, ne développent pas de mousse, bien que leurs portions colloïdales soient susceptibles, comme nous l'avons montré, de donner naissance à la formation de couches d'adsorption.

C'est là un fait capital, qui nous retiendra d'ailleurs bientôt.

S'il suffit de la présence d'une couche d'adsorption pour que la T.S. varie, n'importe quelle couched'adsorption ne peut donner lieu à la formation de mousse stable.

-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE 2

B - Les solutions aqueuses des savons de soude et leur Tension Superficielle

Les sels de soude des acides gras rencontrés dans les savons, et certains de leurs mélanges, ont été expérimentés au Tensiomètre de Lecomte du Nouy.

Nous avons opéré en solution aqueuse, à diverses concentrations et à différentes températures sur lessavons du tableau ci-après :

N° 1 ..... Oléate Na
2 ..... Laurate
3 ..... Palmitate
4 ..... (palmitate 70
(stéarate 30
5 ..... Résinate
6 ..... Savon repère M
7 ..... Savon repère T

Les savons de soude ont été élaborés à partir d'acides gras purs, préparés et purifiés par nos soins, les savons de soude étant obtenus par action du carbonate de soude, puis extraits à l'alcool, deux fois consécutivement.

Le résinate a été préparé à partir de résine de pin (colophane) purifiée à l'alcool, le résinate étant lui-même extrait à l'alcool.

Le savon de base référence A a été préparé à partir d'une stéarine dite " double pression ", d'indice d'iode de valeur 2 de composition 70 % en acide palmitique et 30 % en acide stéarique.

Le savon repère M, référence 6 et le savon repère T, référence 7 ont un chargement en acides gras tel qu'il est reporté ci-après, en % :

	6	7
Ac. oléïque	30	20
" stéar. + palm	60	60
" laurique	0	15
" résinique	10	5

Nous avons réalisé une première série de mesures aux concentrations (déjà observées pour les terres de chargés) de : 1, 6, 20, 100 millièmes. Une seconde série d'essais a été faite à des concentrations plus faibles : 0.5/ 0.25/ 0.1/1000 et même, pour la laurate et le résinate : 0.001 ‰ de façon à obtenir une courbe continue des variations de Tension Superficielle, à partir de la valeur de la T.S. de l'eau distillée.

Ces concentrations extrêmement faibles nous démontrent à la fois la sensibilité du phénomène de l'abaissement de la T.S. et la sensibilité de l'appareil de Lecomte du Nouy.

Les résultats correspondants à ces séries de mesures des variations de la Tension Superficielle sont reportés aux tableaux et courbes fig. 9.

Parmi ces tableaux le premier est celui des résultats observés donnant en regard des températures d'expérience les valeurs des T.S.

Le second tableau comporte les valeurs de T.S. aux températures de 15 et 60° C.

Pour la commodité de l'interprétation des résultats nous avons reporté les valeurs correspondantes suivant trois modes de diagrammes :

a) valeur de T.S. en fonction de la température
b) " " " de la concentration
c) " " dans les mêmes conditions que b mais à plus faible échelle de façon à faire apparaitre la partie " sensible " de la courbe.

Dans les cas b) et c) on obtient non pas des courbes mais des surfaces de variations de T.S. délimitées par les deux courbes correspondant aux températures 15° et 60° C.

INTERPRETATION des RESULTATS - ALLURE GENERALE des COURBES

Comparativement à la série des courbes déjà examinées et correspondant aux variations de T.S. des " solutions " de la portion colloïdale des Terres de charge, cette série de mesures réalisées sur des solutions de savons présente un caractère différent.

Toutes les variations de T.S. sont des abaissements de T.S.

En aucun cas on n'observe de valeurs supérieures à celles de l'eau pure. Les couches d'adsorption ainsi mises en évidence abaissent donc toutes la T.S.

Par ailleurs toutes les courbes présentent un minimum après une variation continue des valeurs de T.S. en fonction des concentrations.

De plus, une fois ce minimum atteint, la valeur de T.S. observée reste sensiblement la même malgré les accroissements de la concentration.

La valeur de ce minimum est différente suivant le type du savon de soude en expérience : les variations sont cependant peu grandes.

Pour le savon repère M ce minimum de la T.S. correspond à la valeur de la T.S. du constituant ayant la T.S. la plus faible.

Pour le savon repère T cette même règle est observée : l'abaissement minimum du mélange est le même que l'abaissement de la T.S. du constituant présentant la T.S. la plus faible.

La courbe du résinate de soude présente cependant la particularité d'avoir une pente plus douce.

Il semble bien que cette influence se retrouve dans l'allure de la courbe du savon type M (qui contient du résinate)

Cette courbe est en effet plus lente à s'abaisser que celle du savon repère T, qui, outre qu'il ne comporte pas de résinate accuse une certaine teneur en laurate de soude, dont on voit que la courbe des T.S. s'abaisse brusquement.

.../...

TABLEAU FIG? 9

- Variations de Tension Superficielle en fonction de la température et de la concentration pour Sels de Na des Acides Gras

Concentration	1/‰		6 ‰		20 ‰		100 ‰		0.5 ‰		0.1 ‰	
Désignation	t°C	T.S.	t°C	T.S.	t°C	T.S.	t°C	T.S.	t°C	T.S.	t°C	T.S.
Oléate Na	18	37.8	22	36.2	22	35.2	32	35.2				
	42	37.7	48	33.6	47	33.9			39	44	31	47.6
	63	34.2					59	33.9				
	73	32	74	32.8	73	33.8	80	33.4	70	41.6	65	45
												0.125 ‰
Laurate Na	10	40.5	10	35.8	30		40		25	40	30	47
	27	36.1	33	33.3	30	33.4	41	34.6	62	40	60	45
	62	33.6	60	31.8	60	33.1	61	33.8	62			
												0.25 ‰
Palmitate Na	15	37.8	25	39.9					15	42		
	35	39.2	30	41.6					17	42	15	46
	55	32	37	36.7					30	42.8	30	45
	60	30.2	60	32.2	56	31.8	63	31	60	34	60	35
												0.1 ‰
	18	43.4										
	34	43.5									30	33
Palmitate 70	64	30	45	40.3	50	35					49	43.4
Stéarate 30	68	30.4	65	32.0	75	34.2	60	39.5			72	41.8
					0.001%		0.01‰		0.50 ‰		0.25‰	0.1 ‰
	12	64.1										
Résinate Na	35	61.	28	47.3	16	77.4	27	74	20	66.4	25	72	24	66
	60	57.2	62	45.8	59	68	62	64	60	61.8	65	63.8	60	64
												0.05 ‰
	18	50.2										
Savon repère M	32	42									30	50.5	31	62
	69	37									65	42.2	61	58
	0.7 ‰		0.2 ‰		0.35 ‰		0.035 ‰					
	18	50.8	18	38.2			20	56.6				
Savon repère T	32	45.4	33	37.2	31	48	35	54.4				
	66	37.9	60	34.6	68	39.8	70	48.2				
	0.125 ‰		0.0625 ‰		0.031 ‰		0.0155 ‰		0.0015 ‰			
	30	47.0	30	51.6	30	57	30	65.5	16	77.6		
Laurate Na	60	43.0	63	48	67	51	63	59	68	65.8		
faibles concentr)												

TABLEAU Fig. 9

- Valeurs des Tensions Superficielles des Sels de Na aux températures de 15 et 60° C

Concentrations :		1 ‰	6 ‰	20 ‰	100 ‰	0.5 ‰	0.1 ‰	
Oléate Na	15°C	38	36	35	35	45	48	
	60°C	34	34	34	34	43	46	
Laurate Na	15	40	36	34		41	48	
	60	34	32	32	30	38	45	
Palmitate Na	15	39	39			42	44	
	60	30.2	32.2	31.8	31	34	35	
Stéarate 30 Palmitate 70	15	43	41	40		48	52	
	60	33	32	32	39.5	38	41	
Résinate	15	64	50	49	47	67	76	0.001 ‰ 77.4
	60	57.2	46	45	42	62	67	68
Savon repère M	15	50	45	45	44	50	65	
	60	35	33	33	33	39	54	
Savon repère T	15	50	38	38		53	58	
	60	38	33	32		39	40	

		0.125	0.0025	0.031	0.0155	0.0016	(‰)
Laurate faibles conc.	15	47.5	54	59	68	77	
	60	45	48	52	60	64	

Fig.9 - Oléate Na.

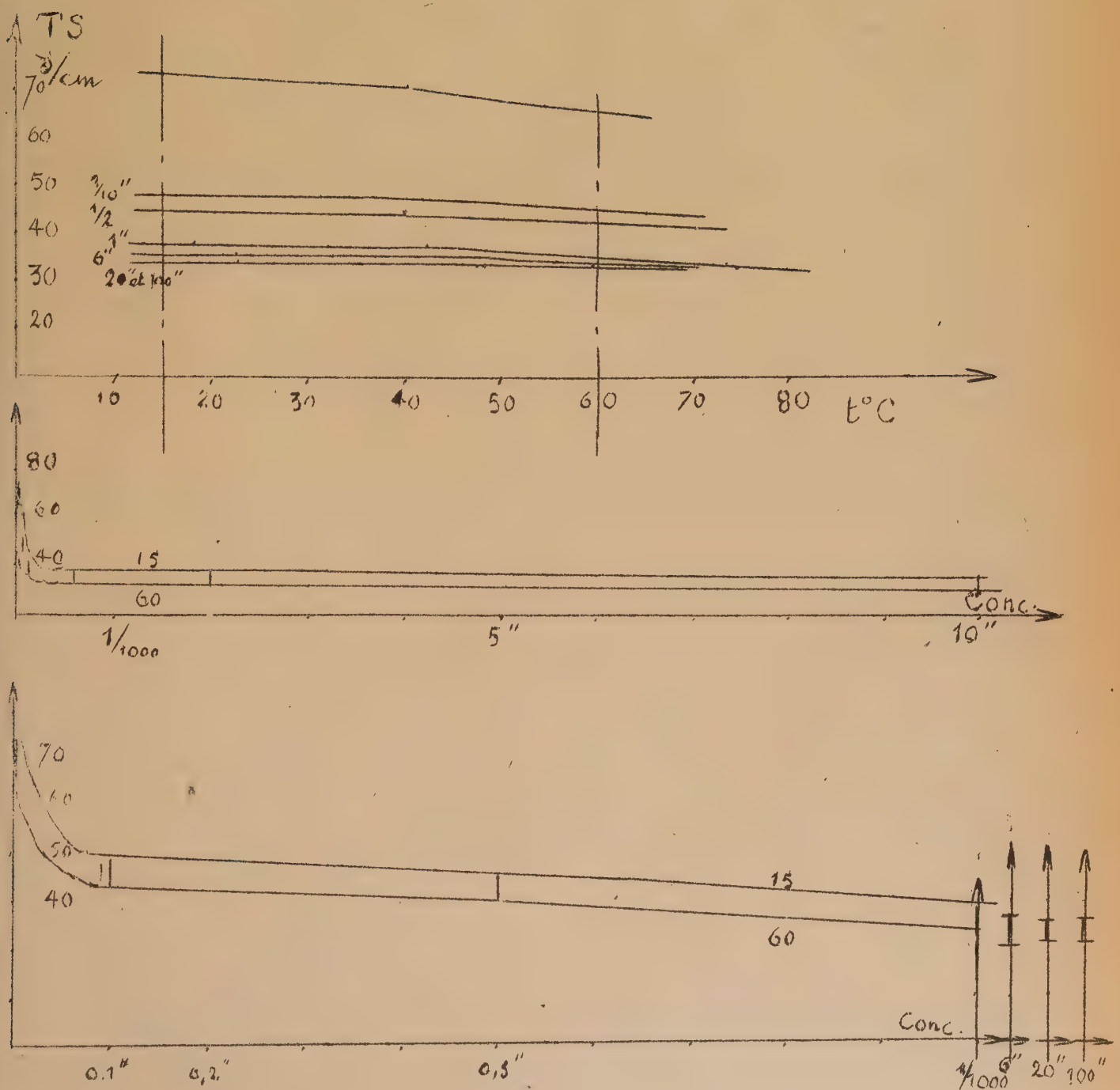


Fig.9 -2 Laurate Na.

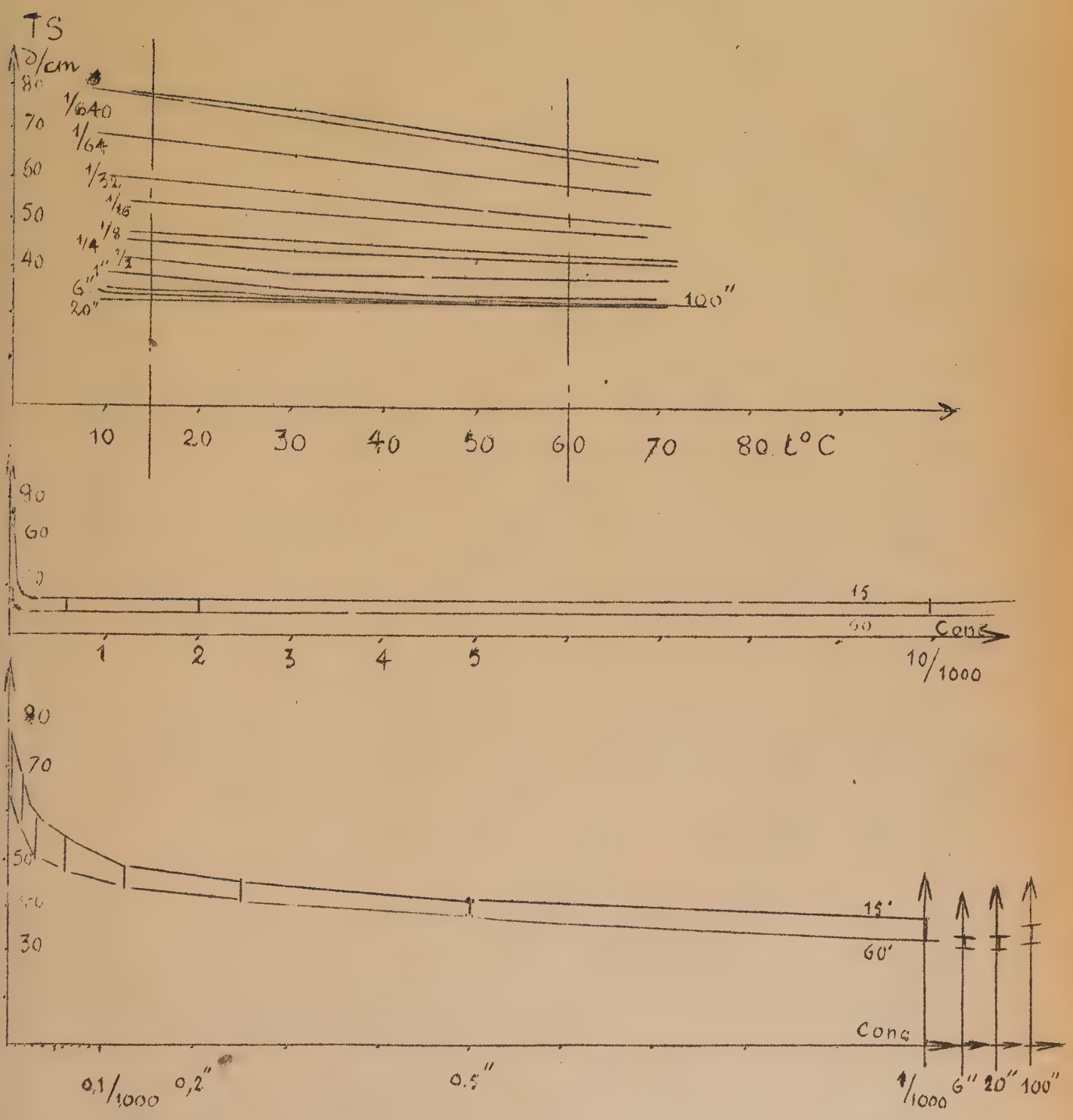


Fig.9 - 3.Palmitate Na.

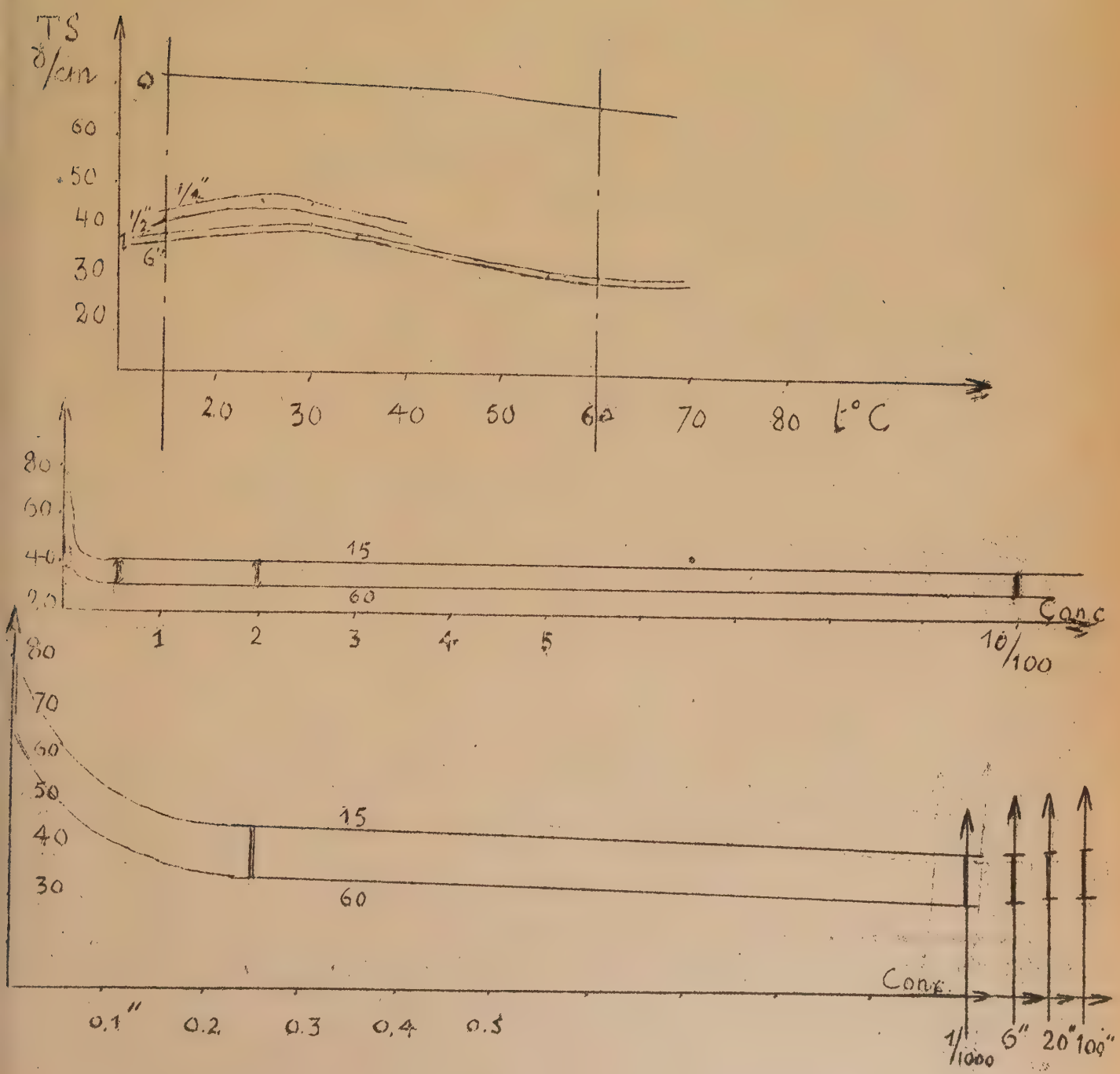


Fig. 9 - 4. {Palmitate 70
{Stéarate 30

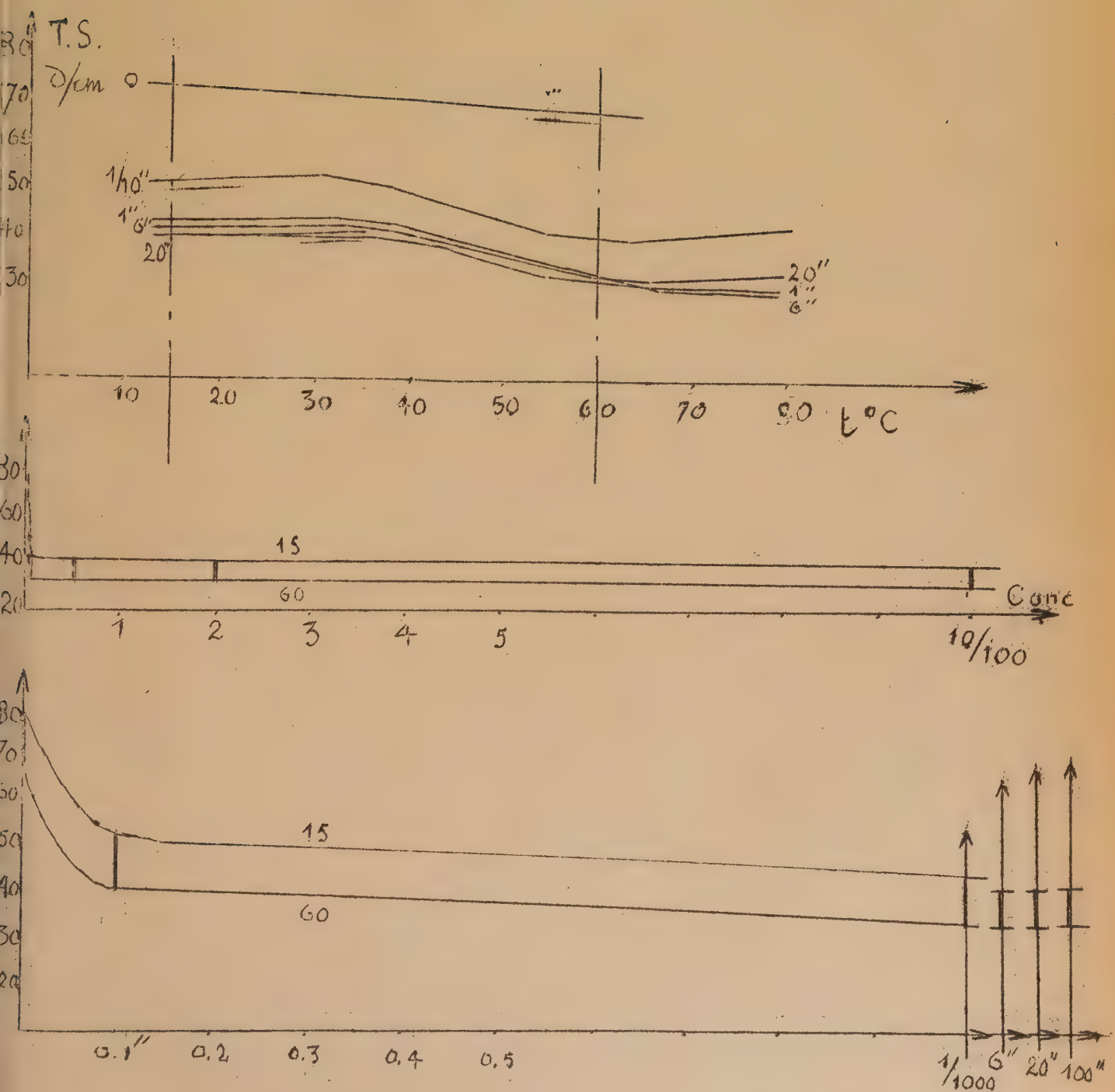


Fig.9 - 5.Résinate Na.

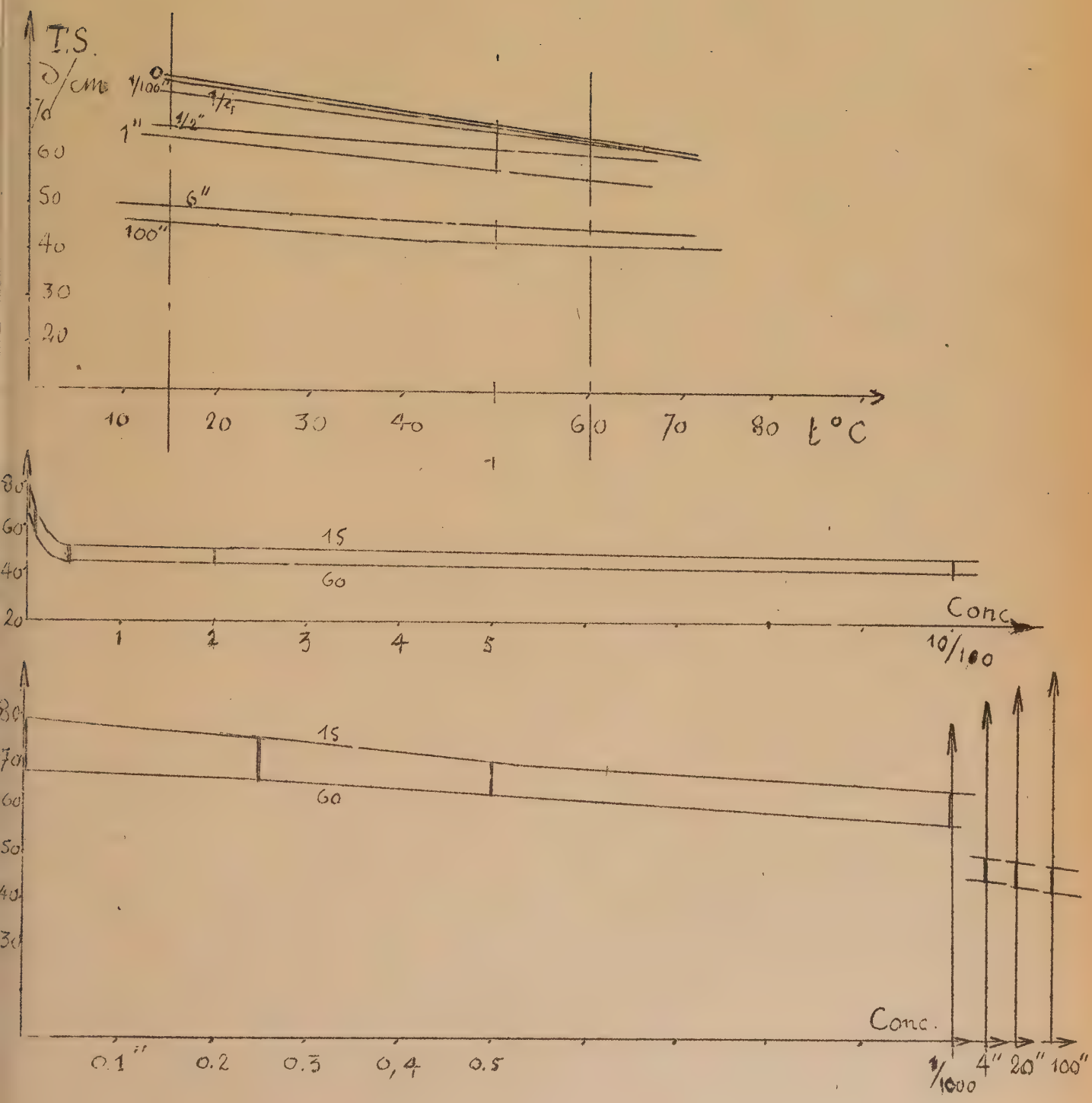


Fig.9 - 6.Savon type M.

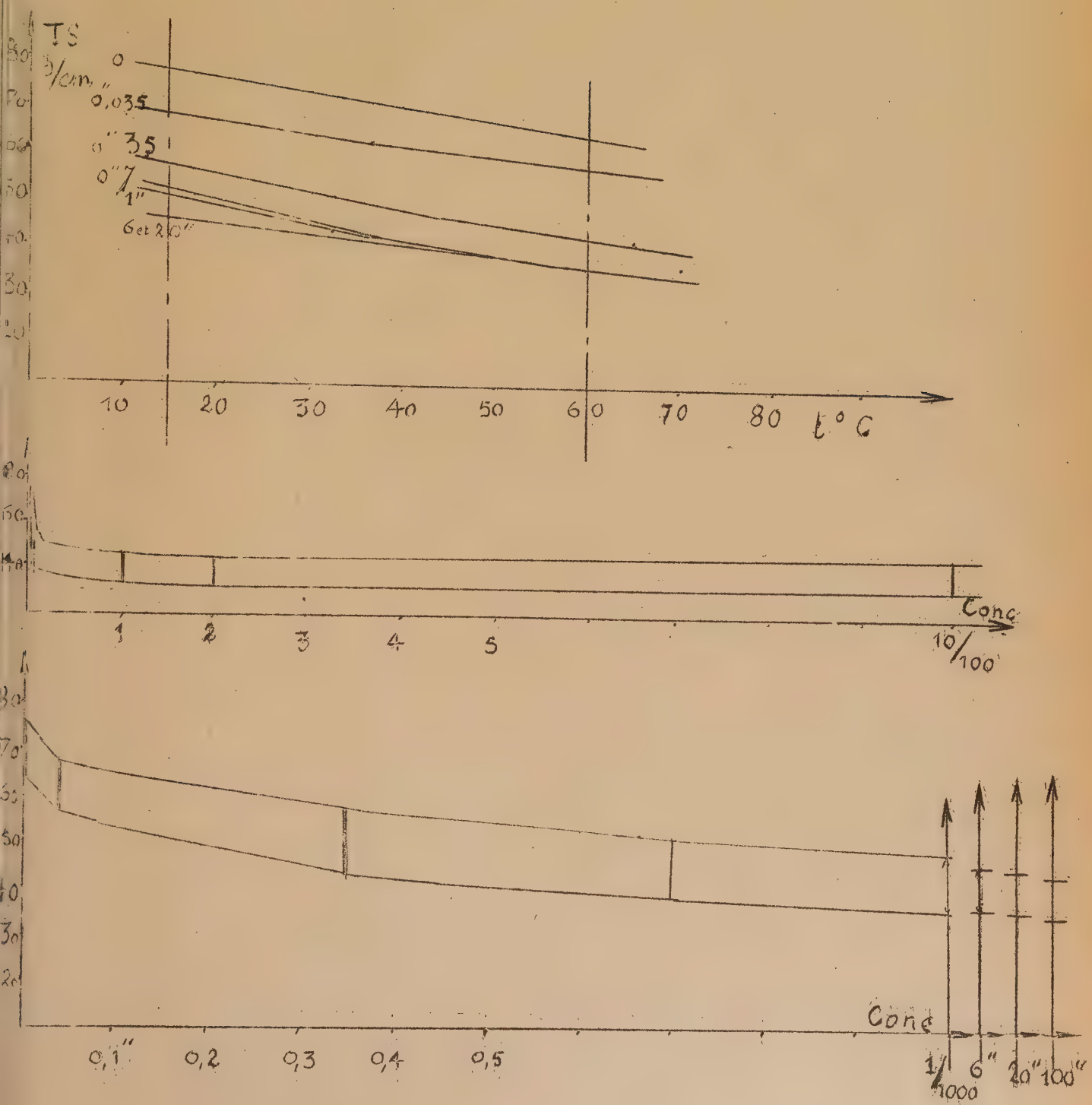
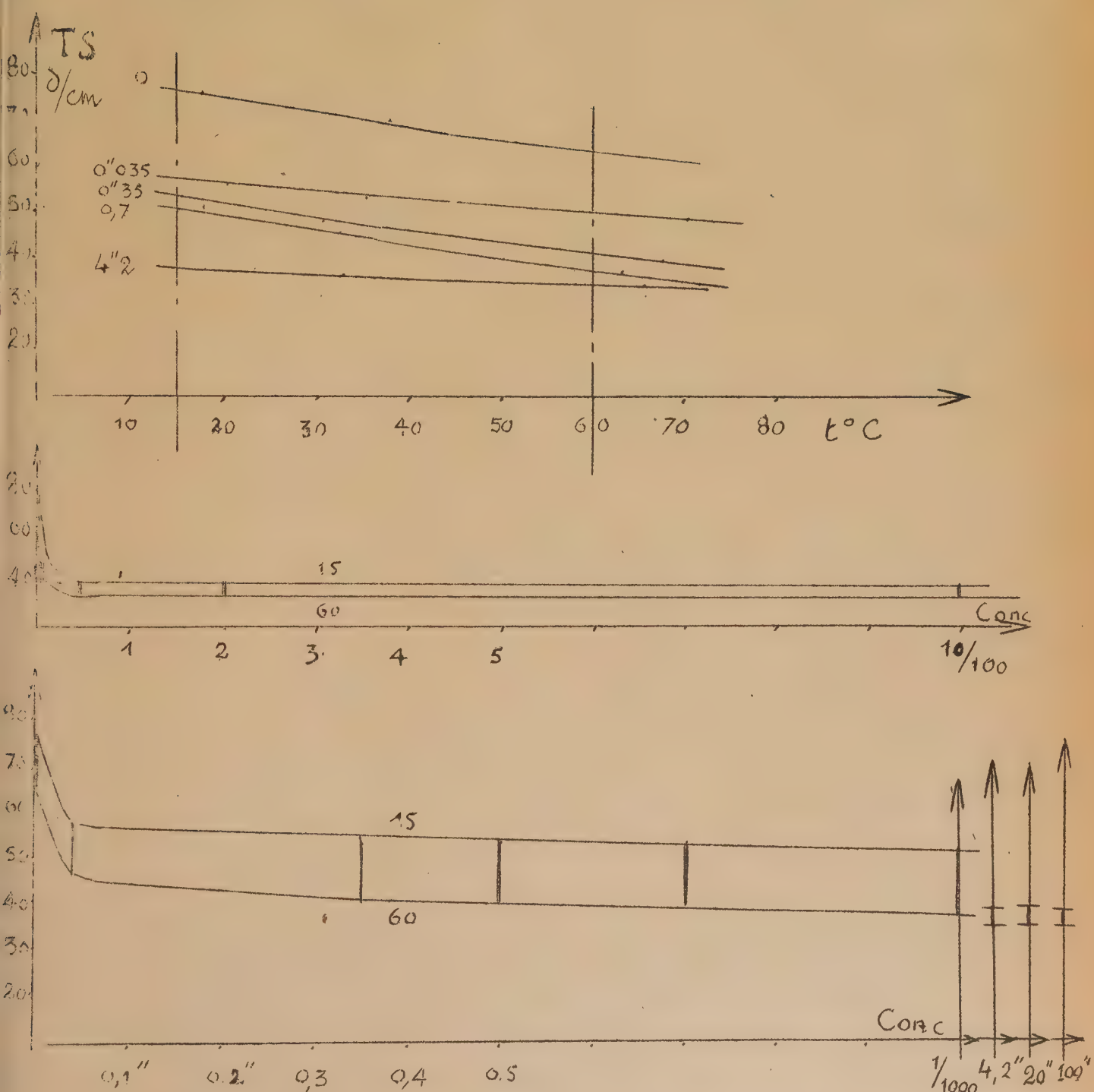


Fig.9 - 7.Savon type T.



INFLUENCE de la TEMPERATURE - L'influence de la variation de température apparait dans la courbe des acides stéariques et palmitique, qui passe par un léger maximum.

Cette courbe " en cloche " n'est pas retrouvée d'ailleurs chez les savons repères M & T.

On peut dire que pratiquement, pour tous les savons étudiés, autres que ceux de palmitique et stéarique purs, cette influence de température entraine une variation peu sensible (quelques dynes seulement) mais continue dans nos valeurs de T.S.

Ces valeurs diffèrent de la même grandeur que celles de l'eau distillée aux mêmes températures.

INFLUENCE de la NATURE des ACIDES GRAS

L'examen des valeurs de T.S. reportées aux tableaux et courbes fig. 9 ne suggère aucun classement possible des savons en fonction de la nature des acides gras dont ils sont issus.

Seule la résinate se détache du groupe des autres solutions savonneuses.

Rappelons cependant ici que la présence des acides stéariques et palmitiques astreint à une température plus élevée pour l'obtentio de la mousse, soit 70° environ pour un stéarate pur.

CONCLUSION du CHAPITRE -

Il ne semble pas que les observations fournies par l'examen des courbes de T.S. obtenues permette de classer tel ou tel savon (sauf le résinate, si on l'assimile à un vrai savon) comme donnant un abaissement de T.S. remarquable qui le classe par rapport aux autres.

Il n'y a donc pas lieu de rechercher là un mode de classification en fonction de la T.S. et de ses variations.

Nous remarquons, cependant que la courbe des T.S. du résinate de soude s'abaisse plus lentement et que par conséquent, le minimum d'abaissement de T.S. est atteint pour une concentration plus forte. Cette influence se retrouve, atténuée, sur la courbe des T.S. des savons qui contiennent du résinate.

Pour la suite de notre travail, les conclusions des paragraphes précédents nous dictent que la concentration à laquelle nous devrons opérer est bien cette concentration critique, à laquelle le maximum d'abaissement de T.S. est atteint. Cette concentration est de 4/1000 en savon anhydre. Nous aurons aussi à répéter nos mesures à temps ordinaire et à 60° C.

CHAPITRE 3

LES MOUSSES & LES VARIATIONS de T.S. DES SAVONS PURS & CHARGES

A - COURBES DE MOUSSE d'UN SAVON TYPE AVEC DIFFERENTES TERRES

Dans la première partie de ce chapitre nous étudions le comportement des terres de charge habituelles vis à vis d'un savon, de composition déterminée, amené en solution dans l'eau.

Nous avons choisi la concentration de 4/1000 pour les solutions du savon et la concentration de 20/1000 pour les terres.

Nous obtenons ainsi un rapport $\frac{\text{savon}}{\text{terre}}$ égal à $\frac{1}{5}$.

Cela correspond à la composition contesimale de :

Savon anhydre = 15 (soit en Acides gras ..... 10 %
Eau totale = 10 (
Charge anhydre = 75 (

Cette composition correspond à celles des savons de guerre au maximum de restriction.

La concentration de 4/1000 observée pour le savon est celle où est atteinte la variation maximum de Tension superficielle des savons normaux à même concentration.

Le tableau des valeurs obtenues dans ces conditions permet de classer les terres de charge du seul point de vue de la mousse.

Ces valeurs de mousse sont donc comparativement n'ont qu'une signification toute relative et valables seulement dans les conditions de l'expérience.

L'INDICE de MOUSSE -

Justifions d'abord le procédé d'appréciation de la mousse que nous avons utilisé.

Le procédé par lavage d'un linge (souillé artificiellement avec une crasse "reconstituée" au Laboratoire) est recommandable lorsqu'il s'agit d'apprécier les qualités respectives des divers savons purs.

Le procédé par lavage des mains fait intervenir le facteur usure du savon, sans rapport avec l'indice de mousse que nous voulons mesurer. D'ailleurs le facteur personnel influence beaucoup ce facteur d'usure.

Il faudrait codifier exactement ce mode d'essai, nombre de va et vient, force de pression de chacun d'eux, ce qui n'est guère possible pratiquement.

C'est pourquoi nous avons adopté l'essai " invitro " qui se réalise dans des conditions bien déterminées.

Parmi les méthodes préconisées pour les essais de mousses nous pouvons donner les suivantes comme applicables. On notera qu'elles diffèrent l'une de l'autre, et qu'en tout état de cause, elles

permettent de conclure à la valeur d'utilisation des produits moussants, si l'on considère, comme test de cette valeur, la mousse formée

a) Méthode de Stiepel : On place, sans la faire mousser dans un ballon rond de 9 litres à long col gradué et avec une boule dans le col, une solution de savon à 0.6 gr d'acides gras dans 100° d'eau bouillie. On retourne doucement le ballon et on lit le niveau du liquide.

On agite alors vigoureusement pendant 30 secondes puis, après 3 minutes de repos, on lit de nouveau le niveau.

La différence des lectures, c'est-à-dire la quantité de liquid qui s'est transformée en mousse, représente l'indice de mousse.

On distingue suivant la température du liquide, l'essai à chaud (50.55°) et l'essai à froid (20°).

b) Méthode de la Commission de la Mousse du Groupement Technique des Corps Gras.

La substance à essayer est mise en dissolution dans l'eau distillée à la dose de 40 grammes au litre.

L'essai est fait à l'aide d'eau à 22 degrés hydrotimétriques obtenus en dissolvant 0 Gr 250 de chlorure de calcium fondu dans 1 litre d'eau distillée (quand on veut déterminer la " tenue " de la substance à essayer en présence de sels magnésiens, on se sert d'une eau à 22° contenant 0 Gr 275 de sulfate de magnésie. On peut aussi employer une eau ordinaire à 22& mais il faut remarquer que la composition de l'eau varie très souvent et qu'avec un degré hydrotimétrique constant on pourra obtenir des résultats différents).

L'essai est effectué à une température de 15 à 20°, dans ces limites, la température n'amène que des changements de résultats pratiquement négligeables.

On prend comme récipient un flacon à étroite ouverture, dit de 250 cc dont la contenance varie de 280 à 290 cc. On verse dans le flacon 100 cc d'eau à 22°, on mesure la hauteur h du liquide. On fait tomber goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la solution du produit à essayer. On agite pendant 30 " avec la main en fermant le flacon avec le pouce, en ayant soin de ne pas limiter l'amplitude des mouvements du bras. On laisse reposer . Quant au bout de 5 minutes de repos la hauteur h " de la mousse est égale à la hauteur h ' du liquide, on lit le nombre de dixième de centimètres cubes employés, soit x.

D'autre part, on détermine le rapport $\frac{h' + h''}{h} = y$

Le nombre x est d'autant plus petit que le pouvoir moussant de la substance à /y/ essayer est plus grand.

Une difficulté se présente parfois dans la détermination de la hauteur de la mousse par suite de la présence à la surface de bulles plus ou moins volumineuses. On admet que la mousse cesse là où il n'y a pas au moins 10 bulles par centimètre sur la circonférence de contact avec le flacon.

.../...

D'autres méthodes ont été proposées, dont nous dirons quelques mots.

Méthode de Sislez, où la mousse est produite par le passage d'une quantité déterminée d'air dans un cylibdre. L'appareil permet d'étudier la hauteur de mousse et sa stabilité par mesure de la diminution du volume.

Blinaff utilise la méthode de l'I.G. - on agite avec une rondelle perforée le liquide contenu dans un éprouvette graduée. Le but de la méthode est de déterminer la quantité de produit nécessaire pour obtenir une hauteur de mousse déterminée.

Ringeissen agite uné éprouvette de 150 cc contenant 20 cc de solution et mesure le volume de mousse produite.

On voit que les méthodes et les buts poursuivis diffèrent notablement.

Cela tient à ce que le problème peut se présenter sous plusieurs points de vue.

On peut, en effet, désirer apprécier :

La quantité de mousse fournie par une quantité donnée de produit dans une quantité d'eau déterminée, la grosseur des bulles, la rapidité de formation de la bulle, la stabilité de la mousse, sa vitesse d'essorgage. Il est impossible d'exprimer ces diverses caractéristiques principales par une seule mesure.

Du seul point de vue de notre étude qui comporte l'étude de la formation et de la stabilité des mousses, il nous est apparu qu'une épreuve faisant intervenir l'appréciation du volume de mousse produit était acceptable. C'est donc de cette méthode de Ringeissen écrite sommairement - dont nous nous servirons - en précisant toutefois les conditions de concentration du corps savonneux étudié.

On peut résumer ainsi cette méthode : dans une éprouvette graduée, à pied, de préférence bouchée émeri, de 100 cc de capacité, on introduit 50 cc de la solution aqueuse de savon, de concentration connue (ici 4 ‰ de savon anhydre).

La charge minérale est alors introduite. Après homogénéiation du mélange par agitation on secoue l'éprouvette bouchée - 20 fois de façon identique. On abandonne au repos, et en même temps, l'on déclanche un chronomètre.

A la 15° seconde on lit, sur la partie graduée de l'éprouvette d'une part, la graduation où se produit la séparation du liquide et de la mousse et d'autre part la graduation maximum où affleure la mousse dans le haut de l'éprouvette.

La différence des lectures donne le volume occupé par la mousse à cet instant.

On reproduit les mêmes mesures aux temps : de 1, 2 et 5 minutes

La méthode se réduit, on le voit, à déterminer le volume de mousse à des temps fixés et dans des conditions rendues identiques.

..../....

Ce sont ces volumes de mousse que nous considérons comme " coëfficient " ou " indice " de mousse. Les valeurs de mousse que nous avons obtenues dans les conditions expérimentales décrites sont rassemblées dans le tableau fig. 10. pour ce qui concerne le savon de soude dont la composition du chargement a été donnée.

Elles permettent de proposer l'ordre suivant, donnant le pouvoir moussant par ordre décroissant :

1 Kaolin	5 Bentonite
2 Talc	6 Carbonate de chaux
3 Argiles smectiques ordin.	Silice
4 Argile smectique spéc.	Kieselgühr

Toujours à titre de comparaison nous donnons également l'ordre dans lequel le chef de fabrication place les terres au point de vue du pouvoir moussant qui nous occupe :

1 Kaolin	5 Argile smectique commune
2 Talc	6 Argile smectique spéciale
3 Bentonite	7 Kieselgühr
4 Carbonate de chaux	8 Silice

Les préférences de l' utilisateur s'éloignent encore sensiblement de celles de l'observateur " in vitro ". Cependant on s'accorde à reconnaitre au kaolin et au talc la première place en ce qui concerne la mousse observée, d'un côté, sur un savon chargé élaboré en fabrication de l'autre côté sur un mélange reconstitué au laboratoire - en respectant la même formule de chargement en matières grasses.

Il s'agit du savon repére T dont le chargement en huile accuse exprimé en A.G. % : oléïque 20, stéarique/palmitique 60, Laurique 15, résinique 5.

TABLEAU Fig. 11

VOLUME de MOUSSE

N°	Désignation	15 "	1 '	2 '	5 '
1	Kaolin	66	61	56	54
2	Talc	64	58	53	50
3	Bentonite	60	50	45	40
4	Carbonate de chaux	40	35	32	27
5	Argile smectique spéciale ..	60	55	51	48
6	Silice	26	24	14	10
7	Kieselguhr	14	10	7	5
9	Arg. smectique commune	62	57	53	50
T	Savon pur	68	62	58	56

COURBES de MOUSSE du RESINATE de SOUDE

Nous trouvons ci-après (tableau fig. 12) les valeurs des volumes de mousse obtenus dans des conditions identiques, en faisant varier seulement la nature du produit moussant.

Nous prenons cette fois une solution aqueuse de résinate de soude à 4 ‰ et lui additionnons successivement chacune des terres

.../...

de charges étudiées, à proportion de 20 %°. Le rapport $\frac{\text{savon}}{\text{charge}}$ vaut $\frac{1}{5}$

TABLEAU Fig. 12

VOLUME de MOUSSE

N°	Désignation	15 "	1 '	2 '	5 '
1	Kaolin	40	30	20	12
2	Talc	47	38	37	33
3	Bentonite	64	35	15	11
4	Carbonate de chaux	51	37	33	24
5	Argile smectique spéciale ..	48	37	35	31
6	Silice	33	29	24	16
7	Kieselgühr	40	30	20	10
9	Argile smectique commune ...	43	29	18	10
R	Savon pur conc. 4/1000	32	16	11	10

Les valeurs de ce tableau permettent le classement suivant des terres de charge par ordre de volume de mousse décroissant :

(1 Talc
(2 Argile smectique spéc.
(3 Carbonate de chaux
(4 Silice
(5 Kaolin
(6 Kieselgühr
(7 Argile smectique commune
(8 Bentonite

Nous ne connaissons pas l'ordre de préférence du fabricant en ce qui concerne l'emploi du résinate de soude en présence des différentes terres de charge étudiées.

L'examen des résultats expérimentaux font ressortir le fait nouveau que toutes les valeurs de mousse sont supérieures en présence de toutes les charges à la valeur de mousse du résinate de soude pur. Il semble donc que les couches d'adsorption en présence favorisent le développement d'une mousse plus abondante dans les conditions de l'expérience.

On voit apparaitre ici la notion que l'une ou l'autre des couches d'adsorption joue le rôle de " protectrice " en fait de formation et de stabilité de mousse. On ne sait cependant à qui attribuer dans ce cas le rôle de colloïde protecteur mais ce fait est très intéressant à retenir. Nous verrons, au titre II, quelles considérations théoriques l'expliquent.

B - Les courbes de mousse et les variations de Tension Superficielle d'un savon témoin avec une terre témoin

" Essais convergents "

Nous appelons " essais convergents " les essais réalisés avec toutes les données examinées jusqu'à présent et qui résultent des observations recueillies au cours de notre étude.

Nous résumons comme suit les conditions de ces essais.

Il faut opérer les essais de mousse et de variation de T.S. :

..../...

a) au-dessus de la température idéale de dissolution du savon et, comparativement à la température ordinaire, soit 60° et 15°

b) au-dessus de la concentration **critique** qui correspond au minimum de valeur de la Tension Superficielle.

c) avec un savon type, voisin d'un savon technique du commerce (soit : savon repère T, dont le chargement en huiles est, exprimé en %, oléïque 20, stéariq. palitiq. 60, laurique 15, résinique 5) et aussi avec un résinate de soude pur.

d) avec une terre déterminée, ayant des propriétés colloïdales moyennes et étant d'un emploi recherché en fabrication et pour son comportement envers la mousse : le kaolin.

e) avec des rapports $\frac{\text{savon}}{\text{huile}}$ variables.

Les résultats et observations de tels essais sont rassemblés dans le tableau fig. 13 (savon repère T) et le tableau fig. 14 (résinate).

TABLEAU Fig. 13

SAVON REPERE T + KAOLIN

1° Solution à 4 ‰ de savon repère T (oléique 20, stéar.palm 60) (laurique 15, résinique 5)

T.S. absolue (à 15° = 37.8 dynes/cm
(à 60° = 34

Courbe de mousse	temps	15 "	14 '	2 '	5 '
	à 20°	68	62	58	56
	à 60°	76	70	68	66

La mousse est fine, stable, abondante

2° Cette même solution, additionnée de Kaolin, de façon à ce que le Rapport $\frac{\text{Savon}}{\text{Charge}}$ soit $\frac{1}{10}$

T.S. absolue (à 15° : 36.7
(à 60° : 33

Courbe de mousse	temps	15°	1 '	2 '	5 '
	à 20°	26°	20	15	14
	à 60°	38	30	25	25

. La mousse s'épaissit et tombe plus rapidement.
La T.S. n'a pas varié notablement

3° le rapport $\frac{\text{savon}}{\text{charge}}$ devient $\frac{1}{20}$

T.S. absolue (à 15° : 38.6
(à 20° : 36

Courbe de mousse	temps	15 "	1 '	2 '	5 '
	à 20°	7	5	4	4
	à 60°	8	6	5	5
	à 70°	10	8	6	5

La mousse est épaisse et peu abondante. C'est une écume
La Tension Superficielle a peu varié. Sa valeur remonte sensiblement au-dessus du point de départ.

EXAM. du TABLEAU Fig. 13 - OBSERVATIONS EXPERIMENTALES

Dès que le rapport savon a passé de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{10}$ la mousse a tombé, en volume et qualité. Elle /charge/ s'est /5 10/ épaissie, attestant ainsi une modification de sa texture. On assiste à l'effet de la présence d'une plus grande quantité (le double) de la portion colloïdale de la Terre expérimentée.

La couche d'adsorption que nous savons s'être formée dans ces conditions modifie donc les propriétés habituelles de la propre couche d'adsorption de la solution de savon pur.

On note que la T.S. de la solution savonneuse sousjacente n'a pas varié notablement.

Dans ces conditions on peut dire que le kaolin lui aussi " tue " la mousse, alors que cette expression ne lui est pas applicable dans les conditions normales.

Si le rapport $\frac{\text{savon}}{\text{charge}}$ passe à $\frac{1}{20}$ le phénomène d'épaississement de la mousse s'accentue. Celle-ci tombe complètement . C'est alors une écume, peu stable d'ailleurs et qui tend vers un aspect inorganisé.

Le liquide sous-jacent voit sa T.S. varier quelque peu par suite de l'affaiblissement de la concentration. Nous sommes alors localisés dans la zone sensible de la courbe. La T.S. remonte de quelques unités ce qui atteste qu'il y a fixation d'une portion du savon en solution, la concentration étant alors déplacée dans le sens de la diminution.

On voit que dans tous les cas l'élévation de température relève la valeur du coëfficient de mousse. Il y a donc également pour celui-ci une température critique, fonction elle-même de la nature des acides gras en présence - ce que nous avons déjà noté au sujet des palmitates et stéarates.

TABLEAU Fig. 14

SAVON REPERE R + KAOLIN

1° Solution à 4 ‰ de savon repère R (acide résinique 100)

T.S. absolue (à 15° 51 dynes/cm
(à 60° 45 "

Courbe de mousse	temps : 15 "	1 '	2 '	5 '
à 20°	36	16	10	10
à 60°	40	30	24	20

La mousse : abondante au début, tombe assez rapidement

2° Solution à 4 ‰, additionnée de Kaolin, de façon à ce que le

Rapport $\frac{\text{savon}}{\text{charge}} = \frac{1}{10}$

T.S. absolue (à 15° 44.5 dynes/cm
(à 60 40

Courbe de mousse	temps : 15 "	1 '	2 '	5 '
à 20°	28	26	24	20
à 60°	36	30	28	26

La mousse peu abondante au début, tombe lentement.
La Tension Superficielle continue à s'abaisser.

.../...

TABLEAU Fig. 14 (suite)

3° Le rapport $\frac{\text{savon}}{\text{charge}}$ devient $\frac{1}{20}$

T.S. absolue (à 15° 53.3 dynes/cm
(à 60° 48 "

La courbe de mousse	temps :	15 "	1 '	2 '	5 '
	à 20°	21	15	10	10
	à 60°	24	10	6	4
	à 70°	26	12	8	3

La mousse peu abondante au début tombe rapidement et d'autant plus vite que la température est plus élevée.

La valeur de la Tension Superficielle remonte au-dessus du point de départ.

LA MIN du TABLEAU Fig. 14 OBSERVATIONS EXPERIMENTALES

Nous abordons ici l'examen des résultats obtenus dans des conditions absolument identiques à celles décrites pour l'obtention de la valeur du pouvoir moussant, mais en utilisant un résinate en solution dans l'eau.

Nous avons repris la même concentration de 4/1000 et avons fait varier les proportions relatives de la terre de charge choisie : le kaolin.

Nos observations provoquent les remarques suivantes :
Dans l'exemple du tableau fig. 12 le rapport $\frac{\text{savon}}{\text{charge}}$ valant 1 toutes les hauteurs de mousse augmentent avec toutes les charges, en particulier avec le kaolin.

A cette même terre, mais au rapport $\frac{1}{10}$ (c.à.d. en doublant la dose de kaolin) la valeur du volume de mousse tombe au-dessous de la valeur de mousse du savon seul.

Le kaolin dans les conditions de l'expérience, a donc " tué " la mousse (alors qu'il l'exaltait dans l'examen précédent)

Le phénomène s'accentue encore si le rapport $\frac{\text{savon}}{\text{charge}}$ est porté à $\frac{1}{20}$.

La mousse non seulement s'élève moins encore dans le tube volumétrique, mais se dissipe et tombe de plus en plus vite.

Dans tous les cas la température joue un rôle exalteur de mousse en passant de 20 à 60° C ou 70 C, sauf cependant dans le dernier cas. La mousse tombe alors rapidement, à 60° C et, à 70° C, s'effondre, d'une valeur assez élevée au début à une valeur de quelques points seulement.

Qu'en est-il de la Tension Superficielle, dans ces conditions bien déterminées ?

Après s'être abaissé d'une valeur de quelques dynes pendant que la mousse tombe elle même de quelques points, la tension

.../...

Superficielle se relève à une valeur sensiblement égale à celle de la solution de savon sans charge.

Là encore donc pas de corrélation de cause à effet entre la hauteur de mousse et la Tension Superficielle.

CONCLUSION du CHAPITRE

Les conclusions de ce chapitre où nous avons étudié les variations de la tension superficielle et la hauteur des mousses peuvent se résumer ainsi :

Dans les conditions déterminées on peut considérer que le classement des terres est possible au point de vue de la mousse. C'est le Kaolin qui est la meilleure charge avec les savons habituels. Il n'en est pas de même avec le résinate.

D'autre part, les solutions obtenues dans les mêmes proportions des savons chargés, ne donnent plus de mousse utilisables alors que l'abaissement de T.S. est encore considérable et de valeur voisine à celle du maximum d'abaissement.

Il n'y a donc pas de relation de cause à effet entre la formation de la mousse et sa stabilité d'une part et la valeur de la Tension Superficielle de la solution correspondante.

On peut écrire dès maintenant que les couches d'adsorption formées sont alors des couches mixtes qu'il faut étudier comme telles.

Les propriétés mécaniques de chacune interviennent dans les propriétés de la couche d'adsorption mixte résultante, parfois en consolidant l'architecture de la mousse, parfois en amenant son effondrement.

C'est ce que montre d'ailleurs le développement des chapitres correspondants de notre titre II : Etude Théorique.

RESUME & CONCLUSION du TITRE I

Nous avons rappelé dans notre avant propos historique que la solution adoptée par les pouvoirs publics pour obvier à la pénurie de matières grasses issues de la guerre, avait été l'addition, aux dites matières grasses, de charges inertes.

On obtient ainsi des savons de ménage et des savonnettes de toilette en forme de pain parallélépipédique dont nous n'avons pas perdu le souvenir.

L'usage de tels matériaux, voisins des argiles et contenant des particules abrasives, n'a pas été sans dommage pour le linge.

La mousse, dont la présence à l'utilisation atteste pratiquement l'efficacité du produit, diminue avec la teneur en matières grasses et en présence de certaines terres. De plus, certains caractères extérieurs imposent un choix parmi toutes les terres d'emploi possible.

C'est donc vers une étude justificative d'un choix parmi de tels matériaux que nous avons orienté notre travail. Nous avons ainsi examiné les différentes terres de charge, leurs constituants, leurs propriétés.

Nous avons donc été amenés à présenter une manière de cahier des charges, dont la confrontation des valeurs ne permet pas de classification systématique des matériaux considérés.

Tout au plus peut-on distinguer deux groupes parmi les terres de charge : celui des terres destinées au savon de ménage et celui des terres acceptables en toilette. Le premier groupe comprend les terres les plus grossières, le second n'admet que des charges suffisamment fines et onctueuses au toucher, sans points durs, que révèle l'essai tactile.

En présence d'eau certaines propriétés apparaissent qui permettent un classement plus poussé, faisant intervenir des notions nouvelles.

Le pouvoir liant atteste le développement de propriétés colloïdales certaines. La Bentonite se détache nettement du réseau de courbes : c'est évidemment la terre de charge qui comporte dans sa composition la proportion la plus élevée de constituant colloïdal.

L'argile smectique spéciale occupe un rang intermédiaire entre la bentonite et les autres terres, le kaolin restant en bonne place.

Le durcissement des terres en présence d'une certaine quantité d'eau a donné un classement absolument différent de celui observé dans la pratique en présence de savon. Nous expliquons cette divergence de résultats.

Le pouvoir colloïdal et le coëfficient de démulsivité nous fournissent un moyen de proposer un mode de classification faisant intervenir le phénomène de gel, réversible, chez les bentonites et certaines terres à fortes concentrations en constituant colloïdal.

Les autres terres de charge donnent dans les mêmes conditions l'indice de démulsivité.

Le Coëfficient de colloïdité nous amène à un classement des terres où la bentonite et l'argile smectique spéciale démontrent également la

nature colloïdale de leurs constituants.

Les variations de Tension Superficielle obtenues en présence des diverses terres étudiées font ressortir le caractère spécial de la bentonite de donner des valeurs de T.S. supérieures à celles de l'eau.

Une autre conclusion capitale s'impose ici : la présence d'une couche d'adsorption provoque la variation de la T.S. mais toute couche d'adsorption ne donne pas de mousse stable.

L'étude des variations de T.S. des solutions aqueuses de savons de soude nous fournit les causes de variations qui sont : la concentration, la température, la nature des acides gras constitutifs du savon.

Ces mêmes solutions de savon en présence des terres de charge donnent des mousses qui permettent un classement comparatif des diverses terres de charge mises en expérience.

Enfin nos " essais convergents " orientent notre travail vers la notion de mousse sans relation avec la T.S. du liquide et vers l'étude des mousses au point de vue formation et stabilité, avec ou sans apport de terre de charge.

TITRE II

E T U D E T H E O R I Q U E

AVANT PROPOS

CHAPITRE I - GENERALITES, STRUCTURES & DIMENSIONS

Réalité moléculaire
Représentation des molécules
La physique amusante des corps gras et leur organisation moléculaire
Orientation moléculaire des corps gras
Dimensions moléculaires des corps gras
Organisation et dimensions moléculaires des matériaux argileux.
Forces d'orientation moléculaire
Structures et dimensions : leurs conséquences.

CHAPITRE 2 - TERRES ET SAVONS EN PRESENCE d'EAU

Etat colloïdal : Nature colloïdale des terres et savons
Gels colloïdaux : Rigidité, Adsorption, Tension Superficielle.
Caractères mécaniques des gels colloïdaux.

CHAPITRE 3 - ADSORPTION & TENSION SUPERFICIELLE

La Tension Superficielle action intermoléculaire
Mesures de la Tension Superficielle
L'adsorption : fait général, Equation thermodynamique.
Champ d'application des mesures de T.S.

CHAPITRE 4 - FORMATION & STABILITE DES MOUSSES

Formation d'une bulle de mousse
La formation et la stabilité des mousses est-elle fonction de la T.S. ?
Concentration critique des solutions savonneuses moussantes
Déplacement du point critique
Etudes des couches monomoléculaires (couches solides, mésomorphes liquides et gazeuses
Facteurs d'influence des couches mésomorphes.

RESUME & CONCLUSION GENERALE

.../....

TITRE II

Avant - propos

Quel que soit le " pouvoir " évoqué (pouvoir moussant, émulsionnant, mouillant, détersif) dans l'étude comparative des solutions savonneuses, pures ou non, on pervient désormais à rendre compte du mécanisme du phénomène, par la notion de formation, aux surfaces de séparation, de couches d'adsorption ou couches moncmoléculaires.

La connaissance des propriétés de ces couches complète la représentation que nous pouvons en proposer. Une des conséquences manifeste de leur existence est la variation des valeurs de la Tension Superficielle en leur présence et la formation de mousses plus ou moins abondantes et tenaces.

La mesure des variations de T.S. se confond avec la mesure de variation de la résistance mécanique de la couche monomoléculaire adsorbée en surface. Cette résistance mécanique n'est d'ailleures qu'une manifestation de la cohésion latérale des molécules entre elles.

Et, pour tout dire, ces forces de cohésion ne sont elles-mêmes que l'un des effets de la structure polaire des éléments moléculaires considérés.

CHAPITRE I

GENERALITES : STRUCTURES ET DIMENSIONS

- Réalité moléculaire
- Représentation des molécules
- La physique amusante des Corps gras et leur organisation moléculaire
- Orientation moléculaire des Corps gras
- Dimensions moléculaires des Corps gras
- Organisation et dimensions moléculaires des matériaux argileux
- Forces d'orientation moléculaire
- Structures et dimensions : leurs conséquences.

REALITE MOLECULAIRE -

La connaissance de la structure moléculaire a progressé ces dernières décades jusqu'à fournir des démonstrations visibles et mesurables de son existence.

Nous avons acquis en effet des données précises sur la forme des molécules, leurs dimensions, l'arrangement possible à l'intérieur même de la molécule et aussi sur la localisation et la disposition des fonctions chimiques.

La représentation de la Molécule transpose sur le terrain accessible à nos sens certains de ses propriétés.

REPRESENTATION DES MOLECULES - fig 21 à 2. -

Nous trouvons sous ces numéros plusieurs types de représentation de molécules, les unes très schématiques, les autres faisant

.../...

appel aux conceptions les plus avancées, sinon les plus sures de la structure moléculaire.

A l'échelle moléculaire la notion d'objet et la notion de dimensions de l'objet gardent leur valeur habituelle. Signalons aussi dès maintenant le fait général d'organisation sous forme de feuillets élémentaires ou de strates successives, de dimensions connues, que l'on rencontre tant chez certains éléments argileux, que nous étudierons spécialement, que chez les acides gras et leurs sels de soude.

FIGURES 21 à 23

REPRESENTATIONS SCHEMATIQUES d'UNE MOLECULE d'ACIDE GRAS

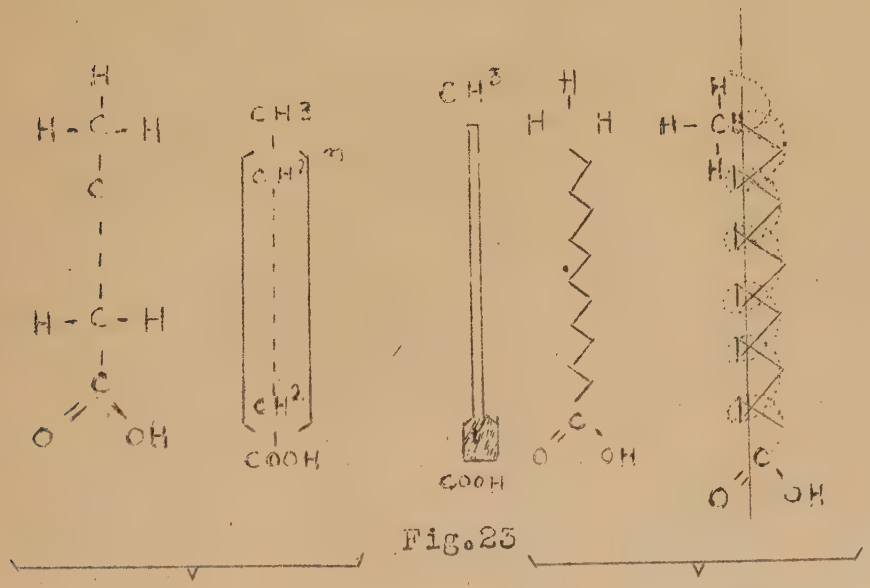


Fig.21 Fig.23 Fig.22

La PHYSIQUE AMUSANTE des CORPS GRAS & LEUR ORGANISATION MOLECULAIRE -

Citons cette expérience simple : sur la surface d'une eau talquée légèrement, au moyen d'un tamis, déposons avec précaution une petite goutte d'huile. La goutte s'étale assez rapidement en lame mince (selon Devaux, Lord Rayleigh, Miss Rockel, etc ...) refoulant autour d'elle le talc de la surface et recouvrant une aire finie

La surface finie ainsi obtenue est mesurable par l'ouverture pratiquée dans la poudre de talc.

Si l'on calcule l'épaisseur, on trouve : 1, 6 millimicrons pour l'huile et de 3 à 8 millimicrons pour les molécules d'albumine.

La lame d'extension maximum est monomoléculaire.

.../...

On obtient aussi facilement des couches monomoléculaires à l'état solide en déposant une goutte de solution d'acide stéarique dans un solvant, la benzine par exemple. La lame est alors rigide et se fend, sous un choc, comme une vitre.

Laquelle cependant des trois dimensions de l'espace mesurons nous ainsi ?

Cela dépend de l'état de tension, ou de compression, de la lame moléculaire en expérience.

Devaux et Pallu donnent une amusante comparaison en utilisant des grains identiques de grande taille flottant sur une cuve à mercure (on peut prendre des lentilles ou des poisoblongs) Une bande de papier posée à plat sur le mercure est avancée contre les graines pour former barrière mobile ou piston et modifier à volonté la pression comprimant les graines contre le bord de la cuvette.

A faible pression toutes les graines sont posées à plat.

Si la pression augmente les grains se relèvent sur la tranche.

Pour une compression plus forte, elles finissent par se dresser sur la pointe.

Ces trois états critiques définissent les trois dimensions possibles que nous recherchons.

Pour l'huile de lin, les 3 dimensions moléculaires sont dans les rapports 1, 0.18, 0.15.

Pour la triöléine les rapports sont : 1, 0.32, 0.27

ORIENTATION MOLECULAIRE DES CORPS GRAS -

Toutes les expériences prouvant l'existence des lames minces monomoléculaires apportent en même temps la définition d'une très importante propriété de toutes les lames superficielles : celles de l'orientation moléculaire (fig. 23)

Les molécules ne sont pas seulement dissymétriquer par leur nature, elles sont en même temps électriquement chargées.

Chacune d'elle comporte un (ou plusieurs) groupements actifs, et aucune d'elles n'étant sphériques, le centre de gravité des charges positives ne coïncide généralement pas avec celui des charges négatives.

Schématiquement, une molécule simplifiée peut être représentée par un bâtonnet portant une charge positive à un bout et une charge négative à l'autre. De là des attractions et des répulsions entre molécules suivant la nature des extrémités qui se rapprochent. Ainsi, deux molécules venant à s'allonger côte à côte (et tête bêche) tendent à s'associer fortement.

Que se passe-t-il à la surface d'un liquide dit orientant comme l'eau par exemple ? les molécules constituant la lame mince se dressent en s'allongeant côte à côte, toutes parallèles, et généralement en oblique par rapport à la surface horizontale. Si tous les pôles négatifs se situent en bas, tous les pôles positifs se trouvent en haut et si nous superposons à cette lame monomoléculaire une couche identique, la rangée

des pôles négatifs inférieurs d'une couche sera au contact de la rangée des pôles négatifs supérieurs de la rangée immédiatement inférieure - D'où résulte une très forte liaison électrique des couches superposées par l'intense attraction de ces plans de charges électriques opposées.

Substituons au bâtonnet représentant une molécule d'un corps gras un schéma plus complet rappelant la constitution chimique de ces corps : soit une sorte d'ossature rectiligne, une longue chaine de radicaux CH_2, aux extrémités de laquelle sont fixées :

d'une part un groupement méthyle CH_3
d'autre part, un groupement carboxylique COOH.

Tels sont les deux pôles de la molécule, mais seul le second est hydrophile.

Donc au cours de leur étalement à la surface de l'eau en lame mince, les bâtonnets moléculaires d'acides gras vont s'orienter de façon à implanter tous les groupements hydrophiles COOH à la surface de l'eau tandis que les groupements CH_3 en vertu de leur " horreur " de l'eau, s'en éloigneront.

D'où la configuration de longues molécules dressées côte à côte que l'on peut donner d'une lame mince d'acide stéarique par exemple déposée à la surface de l'eau. Si nous augmentons la quantité de matières déposées sur la surface d'eau orientante de façon à former non plus seulement une lame moléculaire , mais une couche plus épaisse, les molécules se grouperont en couches planes d'égales épaisseurs, en vertu de leur tendance à se souder bout à bout, les groupements actifs carboxyliques les fixant par paires. Du moment où la masse se prendra par solidification.nous aurons donc une structure feuilletée formée de couches alternées de groupements CH_3 et de groupements COOH, séparés par la grande longueur de la chaine carbonée.

Nous aurons ainsi rappelé l'organisation moléculaire interne des corps gras, à qui sont dûes les propriétés intéressantes que nous examinerons par la suite, entre autres, les actions inter-moléculaires donnant naissance aux manifestations de variations de la Tension Superficielle des solutions et aux mousses développées dans ces mêmes solutions.

DIMENSIONS MOLECULAIRES DES CORPS GRAS

L'épaisseur de la couche monomoléculaire est comprise entre 10 et 60 Å (l'angstrom ? vaut 1. 10 $^{-8}$ C.G.S.)

L'aire occupée par une molécule de triglycéride est le triple de l'aire occupée par la molécule de l'acide gras correspondant.

Ex : Tristéarine : S = 66. 10^{-16} C.G.S.

Trioléine : S =126. 10^{-16} C.G.S.

La simple confrontation de ces dimensions donne l'explication immédiate de la différence de vitesse de saponification, fonction du nombre de molécules, par unité de surface, en contact avec l'agent de saponification.

.../...

Maille cristalline
de l'acide stéarique
(d'après Müller)

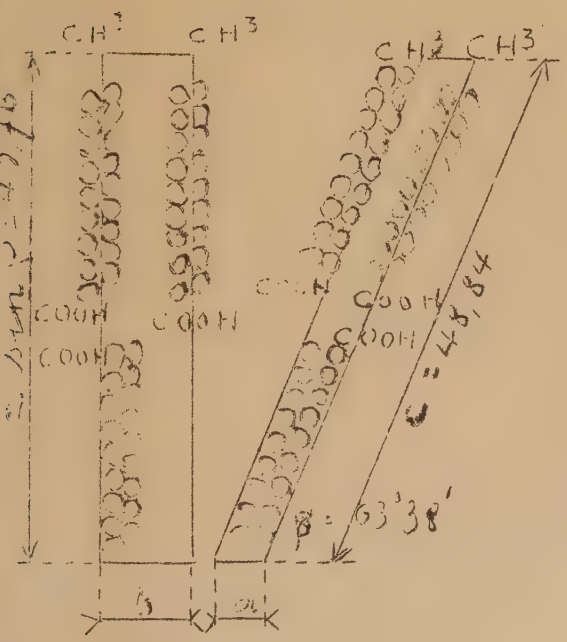


Fig.25

Disposition des atomes de C
dans la maille d'un cristal d'acide
palmitique de la forme "alpha"

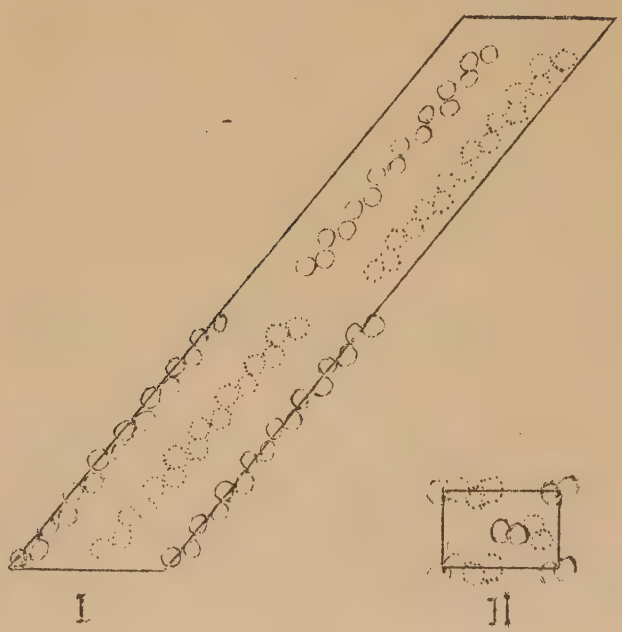


Fig.24

Lorsque les molécules sont rangées spontanément, côte à côte, comme dans toute couche monomoléculaire non comprimée, l'intervalle compris entre deux molécules est de 3.6 à 3.9.A

Retenons que " le diamètre " de la molécule d'eau est de : 2.72 A.

Selon Lecomte de Nouy, les dimensions de la molécule d'oléate de Na sont : longueur 12.3, largeur 7.65, épaisseur 6.64 A.

Par contre, Languuir donne pour le même oléate de soude :

Longueur 11.6, diamètre moyen : 6.8 A

C'est également Languuir qui calcule la surface occupée par la base de la molécule à 50.2 A^2 et la surface de base d'un acide gras saturé de O_{12} à O_{20} à 21.8 A^2

Plus récemment T. Thibault et Lupré de la Tour ont indiqué ces valeurs, reportées sur la fig. 24, pour l'acide palmitique.

Côtés de la base : 9.41 et 5.00 A, longueur 45.70 A

D'après A. Muller les côtés de la base de la maille cristalline de l'acide stéarique sont : fig.25)

a = 5.54 et b = 7.38 A, alors que la longueur est de 48.84 A

ORGANISATION ET DIMENSIONS MOLECULAIRES DES MATERIAUX ARGILEUX -

Manguin, aux rayons X donne pour les feuillets élémentaires des micas, une épaisseur de 10 A.

Paulus, propose une " formule " structurale représentative.

$$K\,(CH)^2\;Mg^3\;Si\,O^3\;Al\,O^{13}$$

mais ne lui assigne pas de valeurs dimensionnelles.

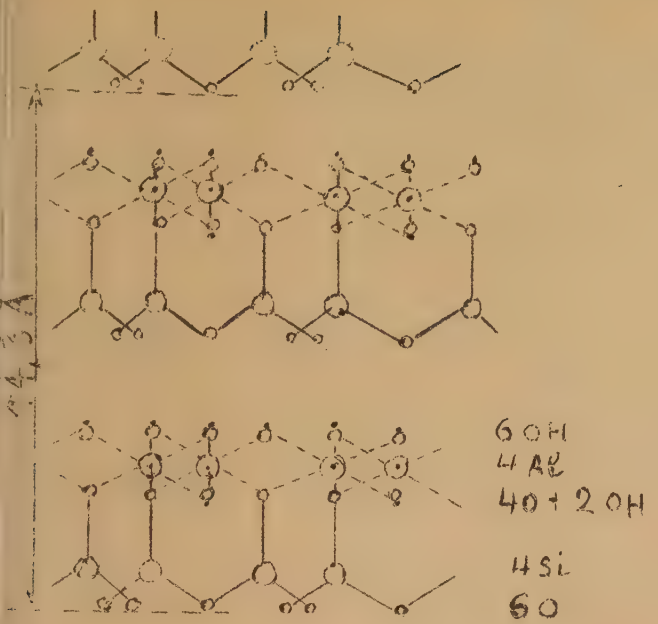
De Lapparent imagine une carcasse (dont les noeuds sont occupés par O et O H) formée par une couche de tétraèdres, pointe en bas, par une couche d'octaèdres contigus, et par une couche de tétraèdres, Mg occupe le centre des octaèdres.

Nous citons : " un tétraèdre sur quatre est donc occupé par un "Al, et les 3 autres par un Si - Si étant tétravalent et Al trivalent, "l'équilibre de valeur est réalisé par K.

" On imagine puisqu'il n'y a pas de place pour K dans la carcasse "que cet élément fait une sorte de tenon entre 2 feuillets superposés ... "les tenons empêchent les glissements des feuillets ... Les argiles ont "le caractère de faire boue par imprégnation d'eau ".

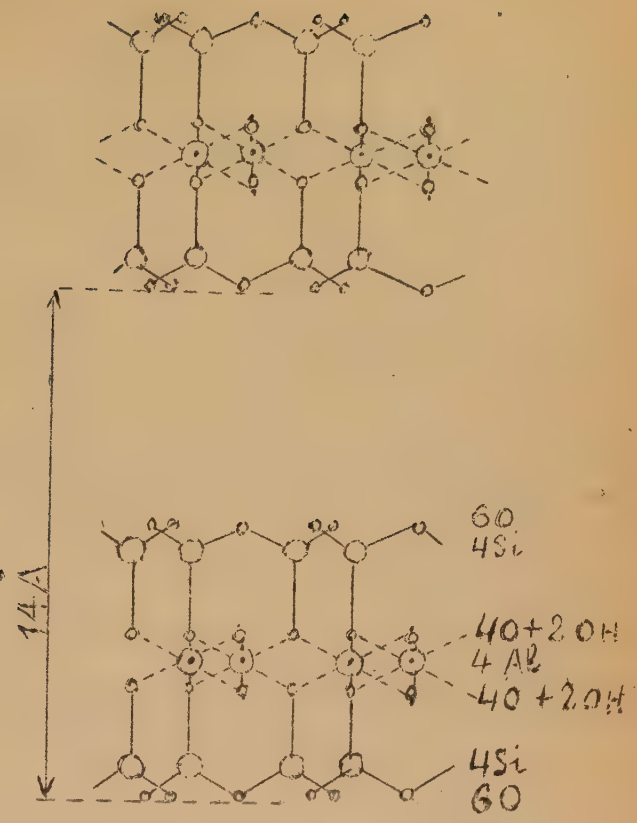
De Lapparent dit également de la pyrophillite qu'elle " est ar- "gile parce que, étant silicoalumineuse, ses feuillets non retenus "l'un à l'autre, par des tenons glissent avec la plus grande facilité "l'un contre l'autre.
"Pouvant ainsi se diviser sans effort en fines particules, elle pourra "faire boue .... "

.../...



Forme structurale
de la Kaolinite

Fig.27



Forme structurale
de la Montmorillonite

Fig.28

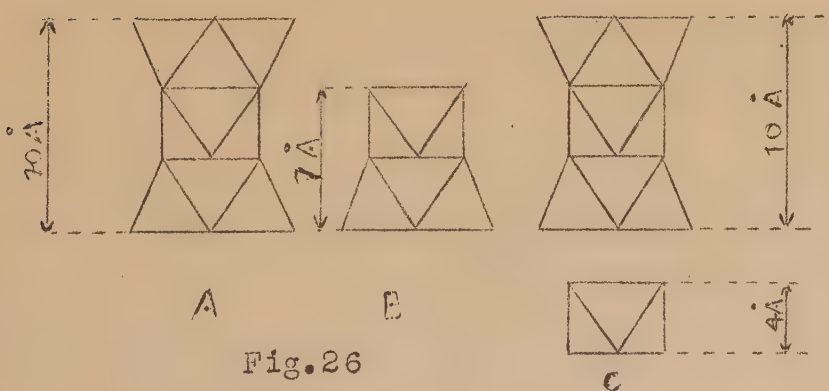


Fig.26

Représentations structurales d'après J.de Lapparent

A : Le "corset" représentant schématiquement l'édifice d'une phyllite à 10 A°
Les intersections de lignes sont occupées par les centres d'ions O&OH
B : La "gaine" représentant l'édifice d'une phyllite à 7 A°
C : La "combinaison" du corset à 10 A° et d'une couche octaédrique à 4 A° figurant schématiquement l'édifice d'une phyllite à 14 A°

Le même auteur admet d'autre part, les épaisseurs des couches

à 7 A' : phyllite
à 10 A' : Talc, phyllite
à 14 A' : montmorillonite
et à 14.3 A': kaolinite

Ailleurs nous trouvons que la cellule élémentaire rhombique de la montmorillonite a pour dimensions :

a = 5.10 A'
b = 8.83 A'
c =14.00 (11 à 18)

Pour comparaison, rappelons que le diamètre moyen de la molécule d'eau est de 2.72 A.

Nous renvoyons aux figures 26, 27 et 28 pour la représentation structurale de : phyllite, kaolinite, montmorillonite, selon ce qui précède.

FORCES d'ORIENTATION MOLECULAIRE

Les forces qui maintiennent en place les molécules des corps que nous étudions et mesurent à la fois leur orientation et leur cohésion, sont de deux sortes :

a) les forces polaires, de nature électrique, ainsi que nous l'avons vu. Ces forces sont inégales entre elles pour les deux extrémités de la molécule considérée. Notamment pour les chaines d'acides gras le groupe CooH entraine nettement l'orientation de la molécule beaucoup plus que le CH3 terminal.

b) par ailleurs, toute molécule voit sa cohésion à l'égard de ses voisins assurée par des forces latérales.

Ces forces sont responsables de la cohésion latérale et, partant, de la force de résistance du film monomoléculaire qui forme toute couche d'adsorption.

La gradation " solution moléculaire ", " solution micelle " " démixtion " que l'on rencontre dans les savons, ont le résultat d'un compromis entre l'affinité pour l'eau de leur groupement polaire et la cohésion des chaines paraffiniques (molécules amphipathiques).

Les micelles de savon sont alors des sortes de macromolécules au sein desquelles les liaisons sont de nature physique (force de Van Der Wals) au lieu d'être de nature chimique.

Pour les solutions moléculaires des savons : ce sont les molécules du savon qui s'insèrent dans la structure de l'eau.

Pour les phases concentrées (telles que la phase lisse et la phase médiane) ce sont les molécules d'eau où s'organisent en fonction de la structure des feuillets de savon (fig. 29).

On admet qu'il en est de même pour la portion active colloïdale des terres de charge - c'est d'ailleurs ce que suggère le seul examen

.../...

de la structure feuilletée de leur représentation moléculaire.

STRUCTURES ET DIMENSIONS : LEURS CONSEQUENCES

Les schémas examinés font apparaitre les couches successives moléculaires responsables des propriétés intéressantes que nous examinerons plus loin. L'existence des feuillets élémentaires est le signe d'un arrangement moléculaire caractérisé et il a également été montré que les propriétés physiques des matériaux argileux sont en dépendance directe avec leur constitution.

Les caractères physiques et minéralogiques ont une toute aussi grande importance que la composition chimique : nos procédés d'investigation moderne ont ainsi démontré que l'on avait affaire à des constituants cristallins - et non amorphes .

Les propriétés caractéristiques des terres argileuses - en particulier les propriétés colloïdales - ne dépendent plus, dès lors, seulement de la plus ou moins grande finesse des particules solides, mais de la structure individuelle des constituants. Tout argile technique ou industrielle renferme un certain nombre d'éléments groupés en proportions variables. Par exemple, pour ce qui est de la terre la plus courante, le kaolin, rappelons ceci.

Les kaolins sont des mélanges de kaolinite, avec des éléments divers : argiles, quartz, feldspaths, micas.

Pour méiiter le nom de kaolin, une argile doit contenir au moins 50 % de kaolinite.

Du point de vue granulométrie cette argile se compose d'éléments très fins (de 1 à 50 µ) de nature kaolinite surtout et d'autres plus gros.

Ce sont évidemment les éléments fins qui confèrent à certaines terres la propriété de donner des " suspensions " colloïdales avec l'eau ou des gels caractéristiques, ou des couches d'adsorption.

Toutes ces données expliquent également, pour les autres terres, étudiées, l'allure des variations de valeurs des coëfficients de démulsivité et de colloïdité, dont il a déjà été question.

Le chapitre suivant traitera d'ailleurs plus spécialement des propriétés colloïdales, conséquence des structures examinées.

DEFINITION de L'ETAT COLLOIDAL

Bary propose cette définition de l'état colloïdal, qui consiste en l'union des molécules simples, identiques, et formation de grandes molécules, de polymérisation limitée par l'existence de groupements moléculaires terminaux. Ces groupements terminaux sont les causes de la solubilité ou insolubilisation dans les solvants.

Harkins émet l'hypothèse que les matières colloïdales en solution sont formées de molécules en chaine et que les propriétés physico-chimiques ne sont pas les mêmes suivant que l'on considère tel ou tel groupement moléculaire de l'ensemble.

Par exemple : un savon soluble, sel alcalin, d'un acide gras à

.../...

sa molécule formée par une chaine hydrocarbonée terminée à l'une de ses extrémités par le radical acide Cooli....

Un tel corps, d'après Harkins, est caractérisé par le fait qu'il a 2 parties : a) une chaine hydrocarbonée, soluble dans l'huile, l'alcool, etc ...

b) un radical acide Cooli, soluble dans l'eau, insoluble dans les hydrocarbures. Ce sont là des données devenues classiques maintenant, et qui déterminent certaines lois de la solubilité, par exemple, ou bien de la stabilité des émulsions, etc ...

NATURE COLLOIDALE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE SAVON

D'anciens travaux avaient fait pressentir la nature colloïdale des solutions aqueuses de savon Merklen 1907. L'étude de ce système binaire savon + eau avait été développée notamment par les recherches de Goldschmidt et de son école (Hofmaister 1888 - Krafft 1895).

De nombreux travaux plus récents ont démontré la certitude du caractère colloïdal des solutions aqueuses de savon. Les sels des acides gras moyens et supérieurs depuis l'acide heptylique et caprylique et au delà, possèdent, d'une façon croissante au fur et à mesure de l'élévation du poids moléculaire des propriétés colloïdales.

D'après Goldzahl (1917) les sels d'acide gras moyens, tel le caprylate, montre déjà une action protectrice ou stabilisante, sur hydrosel d'or - c'est d'ailleurs avec ce terme (C^8) de la série des savons courants que commence à se manifester l'action nettoyante et moussante caractéristique de ces sels alcalins d'acides gras - déjà nette et sensible avec le caproate de potasse ($C6$).

Nous avons maintenant la certitude que les solutions aqueuses de savon nu sous pas des solutions homogènes vraies. Elles contiennent la substance dissoute sous une forme condensée, à l'état de micelles.

Cette forme extrêmement divisée échappe aux procédés ordinaires d'examen optique (loupe, microscope) on a l'illusion d'une solution homogène. Sous l'ultra microscope un tel système cesse d'apparaitre optiquement vide et devient hétérogène - jusqu'à l'acide caprique ($C6$) (soit pour les termes moyens des sels alcalins d'Acides gras) on constate dans les conditions d'observation de l'ultramicroscope, la présence de particules submicroscopiques - Avec les acides gras supérieurs, on observe aussi des particules déjà visibles au microscope.

Rappelons ici les recherches de Mac Bain et Salmon (1920) Ces auteurs font l'étude approfondie des propriétés osmatiques des solutions aqueuses de savons en vue d'en comparer les résultats avec ceux des mesures de conductibilité sur les mêmes solutions. Ils donnent la méthode des points d'ébullition comme inapplicable pour ces recherches. Par contre, leur méthode du point de rosée est à rappeler. On mesure les températures auxquelles la vapeur d'eau se condense en rosée sur une surface argentée et polie, et, d'autre part, la température à laquelle cette rosée disparait en réchauffant. On réalise l'opération à la fois sur les solutions de savon à l'essai et l'eau pure.

Par comparaison des résultats de différentes méthodes Mac Bain arrive à une représentation de la constitution ou mieux de la structure physico-chimique des solutions de savon. On calcule aussi approximativement la teneur des solutions de savon en molécules d'espèces diverses.

.../...

A partir de C^{12} l'activité osmotique des micelles et des ions colloïdaux non dissociés est négligeable vis à vis des ions K ou Na - Ces derniers sont à considérer comme le seul constituant cristalloïde des solutions concentrées de savon -

La concentration en colloïde croit quand la température diminue : d'où augmentation d'hydratation du colloïde.

PROPRIETES COLLOIDALES DES TERRES DE CHARGE

Toutes ces données s'appliquent aux terres colloïdales pures, à des degrés moindres cependant pour les terres plus communes, où la portion colloïdale est plus faible.

Les propriétés colloïdales de ces terres s'expliquent par gélification progressive de la partie colloïdale en fonction du pourcentage d'eau en présence.

Les particules actives en s'hydratant, absorbent une partie des molécules d'eau qui les environnent, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de molécules d'eau libres. Il faut alors, pour arriver à saturer la soif d'hydratation des particules colloïdales, une nouvelle quantité d'eau qui se trouve absorbée à son tour, jusqu'à saturation, puis excès.

A la saturation correspond le maximum de cohésion de l'ensemble : gel + particules non actives (à savoir les gros grains et granules de la terre) qui s'y trouvent dispersées. Cette cohésion est d'ailleurs influencée par la température de même qu'un temps déterminé est nécessaire avant toute mesure pour tenir compte des effets de la thiwotropie, et effectuer les mesures dans des conditions comparables.

Au maximum de cohésion ainsi défini correspond le maximum des courbes obtenues au cours de la détermination du pouvoir liant(c f tableau fig. 4.)

GELS COLLOIDAUX : RIGIDITE, ADSORPTION ET TENSION SUPERFICIELLE

Les deux catégories de corps que nous étudions : les savons et certaines terres, donnent, avec l'eau en proportion convenable, un mélange caractéristique qui a reçu le nom de gel.

La description d'un gel - produit présentant un aspect particulier dit " de gelée " doit être complétée par la définition qu'en donne M.Mathieu (dans sa conférence au C.N.A.M. du 6.1.44) traitant de la structure et des propriétés mécaniques des gels.

" On se refusera d'appeler gel tout milieu homogène qui sera dé-
" pourvu de rigidité. Un gel possèdera toujours de la rigidité, c'est une
" affaire de définition ".

La rigidité des gels s'explique par la présence de forces empêchant les " micelles " ou molécules associées, de glisser librement les unes sur les autres. On obtient ainsi une organisation générale de la masse aboutissant à la formation d'un réseau à trois dimensions, qu'il faut rompre si l'on veut déformer la masse.

Un autre test de l'existence de cette organisation générale est la formation de couches d'adsorption que nous avons mise en évidence par nos courbes de variation de tension superficielle , tant pour des solutions

.../...

de savon que pour les " solutions " de nos terres de charge, objet de notre étude.

CARACTERES MECANIQUES DES GELS COLLOIDAUX

Nous avons noté que la rigidité est l'un des caractères principaux des gels. Ceux-ci possèdent de ce fait une résistance à la déformation, conséquence de leur organisation.

On observe cette propriété mécanique au maximum chez les bentonites. Certaines argiles donnent lieu également à ce phénomène mais à moindre échelle.

D'autres terres par contre ne présentent pas ce phénomène mécanique et restent " amorphes " en présence d'eau.

Rien n'illustre mieux cela que l'allure générale de nos courbes dites de pouvoir liant - tableau fig 4 - où les propriétés mécaniques des gels formés passent par un maximum.

Les gels sont également doués d'une certaine élasticité c'est à dire qu'ils résistent aux déformations dans certaines limites. Quand la force génératrice de la déformation disparait, ils reviennent à leur forme primitive.

Les gels possèdent d'autre part la propriété de donner lieu au phénomène de " synérèse " décrit déjà par Graham, consistant dans la rétraction du gel, avec exsudation du liquide. Nous avons observé ce phénomène sur le bentonite, même à des concentrations de quelques millièmes : la Tension Superficielle de la couche surnageante est celle de l'eau distillée, après un temps très long de repos (2 mois). Les gels colloïdaux ont aussi la faculté de donner des exemples du phénomène de thixotropie, qui consiste dans le passage d'un état rigide à un état moins rigide par simple agitation, et retour à l'état primitif par repos : on dit que le phénomène de thixotropie est réversible.

Par exemple, de la bentonite, en mélange à 20 % dans l'eau donne une gelée assez fluide, qui reste fluide tant que subsiste l'agitation.

Abandonné au repos ce mélange, après un temps plus ou moins long, reprend l'allure d'une gelée épaisse, d'un gel rigide - Nous renvoyons à ce sujet à la figure 6.

Thomas explique le phénomène par formation d'un arrangement " et d'un certain ordre qui aboutit à donner une gelée solide. Il suffit " d'agiter suffisamment pour bouleverser cet ordre ".

Duclaux considère, d'autre part, la rigidité des gels comme dûe à la formation de " mâcles " entre les " agglomérats de molécules," la rupture provoquant la liquéfaction.

LA STRUCTURE POLAIRE et l'ETAT COLLOIDAL

Ces rappels ont confirmé que l'état colloïdal d'une part et ses conséquences mécaniques d'autre part sont bien le fait de la structure polaire des éléments moléculaires des matériaux étudiés. Pour ceux-ci la structure individuelle importe plus que l'analyse chimique proprement dite ou la décomposition granulométrique.

T I T R E 2

C H A P I T R E 3

ADSORPTION et TENSION SUPERFICIELLE

La Tension Superficielle, action intermoléculaire

Mesures de la Tension Superficielle

L'adsorption fait général

Champ d'application

Nous avons rappelé dans ce qui précède les faits généraux d'existence moléculaire d'orientation moléculaire, de formation de couches stratifiées de molécules associées, en un mot de phénomènes généraux intéressant la structure de la matière.

Outre les propriétés mécaniques déjà étudiées, nous disposons d'un moyen particulièrement propre à déceler et mesurer l'un des effets de ces arrangements réguliers, dûs aux actions intermoléculaires

Cet effet particulier est celui de la tension superficielle. Nous renvoyons pour les résultats correspondants obtenus par nous aux tableaux et courbes fig 8 au titre 1 Chapitre 2 et aux tableaux et courbes fig. 9 au titre 1 chapitre 2.

LA TENSION SUPERFICIELLE, ACTION INTERMOLECULAIRE

Il faut dès l'abord de cette étude, faire appel à l'hypothèse que cette tension parait obéir à une loi différente de celle de Newton de l'attraction universelle, $f = \frac{m\ m'}{d\ 2}$.

C'est qu'il y a attraction à partir d'une distance maxima jusqu'à une distance minima, où s'exerce au contraire une répulsion.

A la zone d'attraction correspond pour chaque molécule, l'activité moléculaire, tandis qu'à la distance de répulsion correspond l'imperméabilité moléculaire.

De cet ensemble de forces nait la cohésion moléculaire.

De l'existence de la zone d'attraction moléculaire découle que les actions moléculaires ne sont pas les mêmes à l'intérieur et à la surface : d'où encore existence de couches de passage d'énergie superficielle différente de celle du liquide.

On peut dire que la tension superficielle est la manifestation de l'augmentation de l'énergie interne par unité de surface.

Cet état spécial où se trouve la couche superficielle

.../...

correspond àdl'action de forces autres que celles de la pesanteur.

Pour un liquide soumis à la seule action des forces de tension superficielle la surface devra être minimum, donc sphérique (pour que l'équilibre soit stable et l'énergie minimum).

La surface d'un liquide est assimilable à une membrane élastique. Deux forces sont d'ailleurs à considérer parce que la lame de liquide superficielle à deux faces agissant chacune comme une membrane.

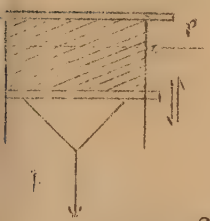
Ce sont ces deux forces que l'on mesure par l'expérience simple illustrée par le schéma et la formule, où :

$$2 A l = mg$$

A l'équilibre, le poids p (équipage mobile et poids d'appoint équilibre la force élastique des deux membranes.

C'est également la tension superficielle d'une membrane sensiblement sphérique que l'on mesure par la méthode des gouttes. Quant aux résultats des lectures au Tensiomètre de Lecomte de Nouy, c'est la résistance d'un film double (qui affecte, à la section horizontale au moment de la rupture, la forme d'une couronne) que l'on apprécie.

C'est bien d'ailleurs ce qu'illustre la fig 8 bis, qui est la représentation schématique du Tensiomètre de Lecomte de Nouy et qui donne le schéma de fonctionnement de cet appareil.



MESURES de la TENSION SUPERFICIELLE ou CONSTANTE de CAPILLARITE

D'après Kohlraush, la constante de capillarité , ou de tension superficielle X, est le poids de liquide supporté, par unité de longueur, par l'effet de la tension superficielle, à la ligne de contact entre le liquide et la paroi verticale qu'il mouille.

Arndt signale que toute quantité de liquide, au contact d'un solide, s'dfforce d'avoir une surface aussi petite que possible. La force qui s'exerce par unité de surface, pour s'opposer, dit-il, à l'aggrandissement de celle-ci, s'appelle tension superficielle. Le produit de celle-ci par la surface est l'énergie superficielle. Une masse liquide entièrement libre, sur laquelle n'agit aucune force extérieure, tendra donc toujours à présenter la plus faible surface possible : c'est à dire à prendre la forme sphérique, Par exemple : une goutte d'huile flottant dans un mélange d'eau et d'alcool de même densité.

Méthodes de mesure de la Tension Superficielle

a) mesure de courbure ou de l'angle de raccordement

$$\text{on a : } \cos A = \frac{h\ d\ D}{2\ x}$$

b) poids de la goutte ou nombre des gouttes (Tate, Quinche, Traube, Duclaux, etc ...)

.../...

c) hauteur d'ascension (tube capillaire ou plaques de verre).

d) déchirement de pellicule (Proctor Hall, Lecomte de Nouy, etc...)

Méthodes stalagmométriques

Loi de Tate : La goutte que peut porter une surface horizontale circulaire de rayon r mm pèse au plus 2 r x mg (valeur limite). La goutte qui tombe est toujours plus petite que la goutte suspendue. d'où correction nécessaire : le poids de la goutte suspendue est au poids de la goutte qui tombe dans le rapport de 5 à 4.

L'emploi des méthodes stalagmométriques peut présenter deux modalités : 1) détermination du nombre de gouttes, données par un volume déterminé (compte goutte de Duclaux par ex)

2) Détermination du Poids moyen des gouttes
Par exemple : peser 10 ou 20 gouttes ayant coulé à la vitesse de une goutte toutes les 2 secondes

Pour l'eau on a : $g = 2 R x$ (A)
et pour le liquide $g = 2 R x_1$ (B)

On sait que X = 7.54 mg/mm ou 73.1 dynes/cm, pour l'eau (à 18° C)

De (A) et (B) on sort $x_1 = G_1 \frac{7.54}{g}$

Le terme $\frac{7.54}{g}$ est la constante du tube : elle s'obtient en pesant 10 gouttes d'eau.

Méthodes par déchirement de pellicules : par la balance tensiométrique de Lecomte de Nouy, par exemple.

Cette méthode utilise le déchirement de la pellicule créée par un cercle calibré, en platine, amené au contact du liquide à essayer et arrachée par l'effet de la torsion d'un fil calibré.

Au moment de l'arrachement on enregistre l'angle de torsion du fil. La lecture se fait directement en dynes par c/m.

Nous renvoyons au schéma fig 8 bis, qui illustre le fonctionnement.

C'est cette méthode que nous avons utilisée, de préférence à d'autres. Nous avons aménagé sur la platine de règlage de l'appareil une petite cuve chauffante qui nous a permis d'opérer à des températures variables.

D'autres auteurs construisent des appareils dynamotriques de même principe : tel celui de Thibaut, de Dognon et Abribat.

L'ADSORPTION : FAIT GENERAL - EQUATION THERMODYNAMIQUE

Il semble bien que cette organisation interne de la matière, que nous avons mis en évidence dans cette étude, en rappelant les caractères des gels et en établissant les couches d'adsorption présentées, montre que tous les corps mis à l'essai s'acheminent vers un certain état de stabili-

.../...

té. Cette stabilité s'établit au moyen d'un ordre d'arrangement particulier des molécules sous forme de couches d'adsorption.

La généralité de cette condensation de matière (empruntée aux éléments dissous) a d'abord été établie par Boudrimont, puis par W.Gibbs, qui en a proposé une équation thermodynamique.

Cette équation donne la quantité a de substance adsorbée par unité de surface par la relation suivante :

$$a = - \frac{C}{R.T} \frac{dx}{dc}$$

On obtient ainsi la quantité de matière condensée en fonction : de la concentration, de la température et du terme $\frac{dx}{dc}$ qui est le rapport de la dérivée de la Tension Superficielle à la dérivée de la concentration.

Cette équation thermodynamique indiscutable est maintenant utilement complétée par la notion de film moléculaire et d'action intermoléculaire déjà mentionnée.

Champ d'application - manifestation et utilisation des effets de tension superficielle.

Les effets de variation de la Tension Superficielle ont un champ d'application des plus vastes.

Rappelons que l'on peut avoir à mesurer la tension superficielle 1) par rapport à l'air 2) par rapport à l'eau et 3) par rapport aux métaux ou tout autre surface de contact.

Dans le graissage normal, ce sont les cas 1 & 3 qui interviennent dans les paliers.

Dans le cas du lavage, de la teinture, de l'ensimage c'est le cas 2 qu'il faut considérer.

Pour la mousse, les oeufs battus en neige, seul le schéma 1 intervient.

En ce qui nous concerne particulièrement ici, nous avons donc eu à déterminer et à utiliser les résultats de mesures de la Tension Superficielle par rapport à l'eau.

Rappelons aussi que le phénomène de l'abaissement de la Tension superficielle est la base en toutes opérations de dégraissage et d'enduction dans l'industrie des textiles, pour laquelle nous avons déjà mentionné l'ensimage.

En ce qui concerne l'industrie des colorants, la montée du colorant est une addition de couches monomoléculaires successives. Qu'il s'agisse d'un colorant de cuve ou d'un leuco-dérivé, c'est toujours un phénomène d'adsorption qui se produit aux surfaces de séparation.

TITRE 2

CHAPITRE 4

FORMATION & STABILITE des MOUSSES

Formation d'une bulle de mousse

La formation et la stabilité des mousses est-elle fonction de la T.S. ?

Concentration critique des solutions savonneuses moussantes

Déplacement du point critique.

Etudes des couches monomoléculaires : couches solides, mésomorphes, liquides et gazeuses.

Facteurs d'influence des couches mésomorphes

Formation d'une bulle de mousse

Chacune des bulles d'air constituant la mousse se recouvre au moment de la formation de celle-ci d'une couche monomoleculaire sur chacune des faces de sa paroi liquide (fig 31)

Le rôle de ces 2 couches est de consolider la paroi, car celle ci étant liquide, n'a aucune raison de subsister.

L'eau interstitielle peut s'écouler cependant et la mousse rester alors sans modification de son architecture.

On peut dire, avec Dognon et Abribat, que la mousse s'essore. Cela nécessite à la fois un certain degré de cohésion entre les molécules de la couche superficielle et une certaine élasticité et souplesse de celle-ci, tout au moins pendant la période de formation et de stabilisation en fonction du temps. C'est bien ce dont rend compte l'allure générale de nos courbes de mousse établies en fonction du temps et pour certaines en fonction de la température.

Ni les couches solides, ni les couches trop fluides ne possèdent ces qualités de cohésion suffisante, de souplesse et d'élasticité.

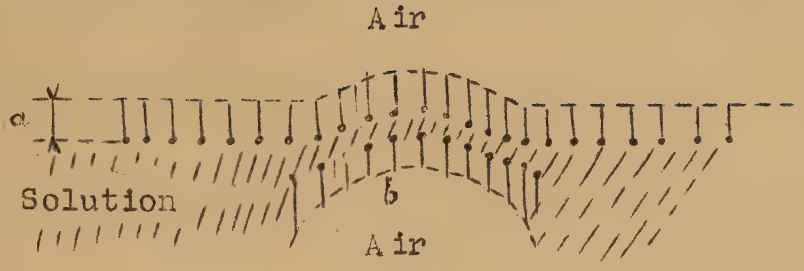
Avec les acides gras on sait que la longueur de chaine intervient directement dans la stabilité de la mousse.

On n'a de mousse qu'à partir d'un nombre d'atomes de Carbone suffisant - au moins huit -

D'après ce que nous savons des forces moléculaires nous pouvons penser que la cohésion latérale entre les molécules de la couche d'adsorption considéré est d'autant plus grande que la chaine hydrocarbonée est plus longue.

Les termes supérieurs des Acides gras donnent des couches solides, les termes les plus courts, des couches liquides et même gazeuses - suivant des représentations schématiques qui retiendront bientôt notre attention.

.../...



Représentation schématique de la formation d'une bulle de savon

a: couche monomoléculaire tapissant la surface libre de la solution
b: la paroi de la bulle se trouve enrobée sur deux faces de deux couches monomoléculaires.

Fig.3I

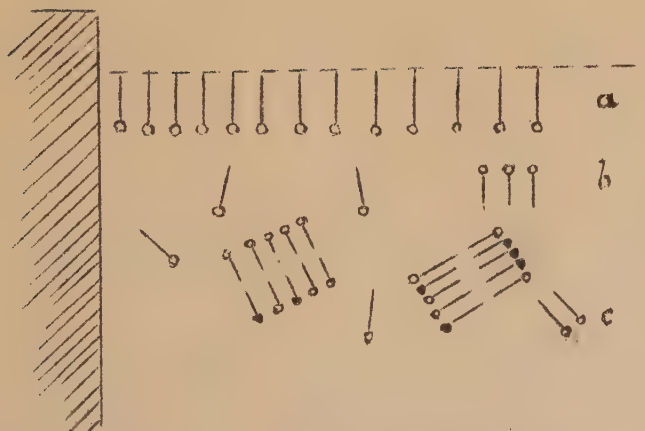


Schéma d'une couche superficielle et d'une solution micellaire en équilibre.

Les micelles b apparaissent à l'intérieur de la solution et la couche superficielle a atteint sa densité maxima. La concentration critique est atteinte. Des molécules libres c existent simultanément dans la solution avec laquelle elles sont en équilibre.

Fig.32

N.B.- Dans cette partie de notre Etude théorique, nous faisons de larges emprunts à la littérature exprimant les idées de MM. Dervichiau et Mathieu au sujet de la formation des mousses et de l'étude des couches moléculaires.

On trouvera in fine les références correspondantes.

La formation et la stabilité des mousses est-elle fonction de la T.S. ?

Nous savons que beaucoup de liquides, purs ou non, ou diverses solutions, peuvent donner des mousses plus ou moins abondantes et plus ou moins stables.

Parmi toutes ces mousses ce sont celles des solutions de savon que nous considérons ici en particulier.

Toutes ces solutions qui donnent des mousses stables et suffisamment abondantes présentent un abaissement de Tension Superficielle notable.

On dit qu'elles sont tensio-actives.

Par exemple, la T.S. de l'eau est prise égale à 73 dynes dans les conditions ordinaires. Celle d'une solution de savon n'est que de 32 dynes, à raison de quelques grammes, par litre.

Y a-t-il relation de cause à effet entre l'abaissement de T.S. et la mousse ? Pas nécessairement puisqu'il existe des corps qui abaissent la T.S. sans donner de mousse stable. Parmi eux citons nos terres de charge.

Si donc l'abaissement de la T.S. n'est pas une cause suffisante est elle au moins une cause nécessaire ?

Il n'existe pas de relation directe entre l'intensité de cette cause présumée et celle de son effet. Par exemple : abaissement de T.S pour solution d'oléate à $\frac{5}{100}$ = 34 dynes et abaissement de T.S. pour une solution de saponine à $/\overline{100}/\ \frac{5}{100}$ = 22 dynes.

Or, c'est la saponine qui mousse le plus abondamment.

Il semble donc bien que nous observons là deux effets concomitants d'une même cause et qu'il n'y a pas de relation de cause à effet, ni de valeur exprimant l'une en fonction de l'autre.

Par contre, ce dont on est sûr, c'est que la surface des solutions de tels corps tensio actifs se recouvre d'une couche plus ou moins concentrée du corps dissous, chaque couche étant une couche d'adsorption du corps dissous.

Gibbs, nous l'avons noté déjà a, l'un des premiers, étudié ce phénomène.

Depuis, il faut citer Langmuir, A.Pockels, Lord Rayleigh, H. Devaux qui travaillèrent le même sujet.

.../...

Concentration critique des solutions savonneuses moussantes

La cause de l'abaissement de la T.S. d'une solution est la couche d'adsorption monomoléculaire qui se forme à sa surface.

Cette surface est d'autant plus garnie en molécules que la concentration en corps dissous est plus forte. En désignant par densité superficielle le nombre de molécules adsorbés par unité de surface la densité superficielle croit avec la concentration au sein de la solution.

Les courbes de variation de T.S. que nous avons obtenues montrent que la T.S. décroit progressivement pour atteindre une valeur minimum.

On sait que la densité superficielle croit alors et atteint son maximum. La densité superficielle atteint sa valeur limite maximum en même temps que la solution devient saturée.

On lit directement sur les courbes ces valeurs limites qui sont atteintes avec des concentrations relativement faibles se situant entre 1 et 6/1000 dans tous les cas (en savon anhydre).

Toutes ces considérations s'entendent pour des solutions de savon prises au dessus du point de Krafft, soit à une température où ne peut se produire de coagulation, donc température de dissolution idéale. (Nous verrons plus loin ce qu'est le point de Krafft).

Bien entendu, à des concentrations inférieures à cette concentration critique la solution se trouve dans un état de solution vraie, ou encore dans un état de dispersion moléculaire : les molécules sont dispersées dans le liquide, sans donner lieu à des associations moléculaires.

Au-dessus de cette concentration limite les premières micelles apparaissent. C'est ce que schématise la fig 32.

Formation de la micelle

Chaque micelle est constituée par l'association de plusieurs dizaines de molécules - 50 à 100 en moyenne -

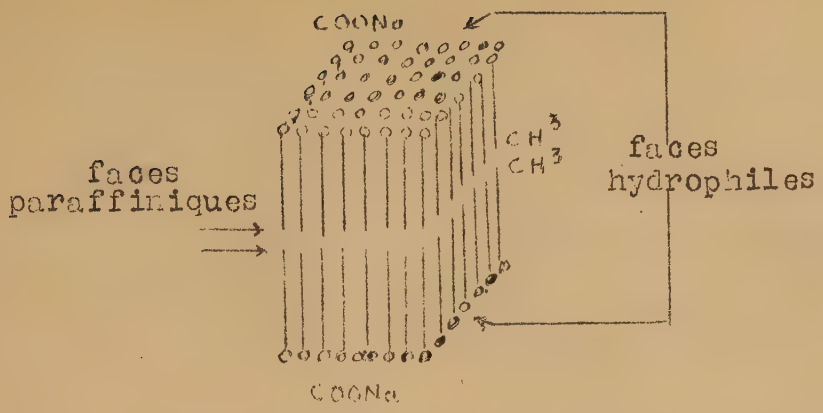
Toute micelle qui se forme dans les conditions ci-dessus définies de concentration et de température est constituée par deux couches de molécules jointives, accolées par leurs faces paraffiniques hydrophobes. On retrouve ici l'image du double feuillet élémentaire, voir fig 33. L'ensemble se présente donc comme une parcelle de matière organisée de telle sorte que les 2 grandes faces soient constituées par les groupes Coo Na hydrophiles, donc solubles dans l'eau.

Dans les micelles ainsi formées les molécules se trouvent rassemblées dans le même état que dans la couche qui forme la surface de la solution.

Deux couches monomoléculaires s'adsorbant alors l'une sur l'autre, leurs groupements polaires étant baignés dans l'eau.

C'est à partir de la concentration critique, et au delà, que les solutions de savon donnent des mousses abondantes et persistantes, ainsi que nous l'avons vérifié d'ailleurs pour chacune des solutions que nous avons préparées et examinées.

.../...



Structure feuilletée de la micelle

Fig.33

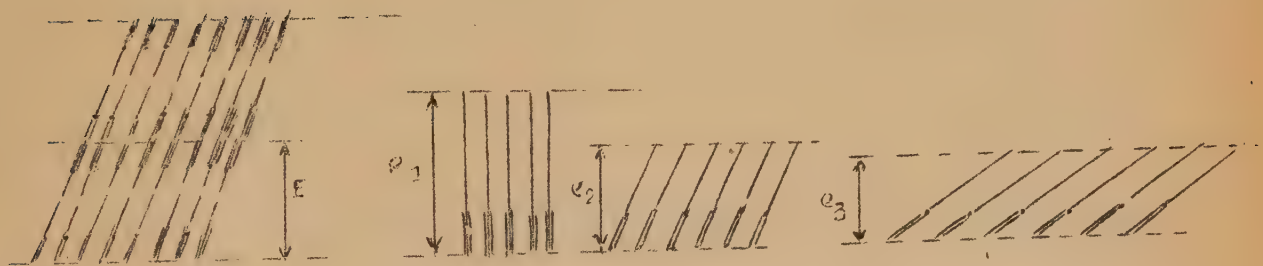
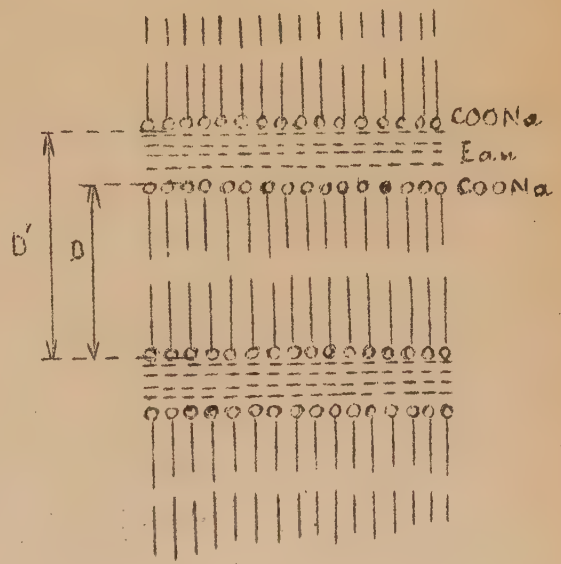


Fig.34

Etat liquide

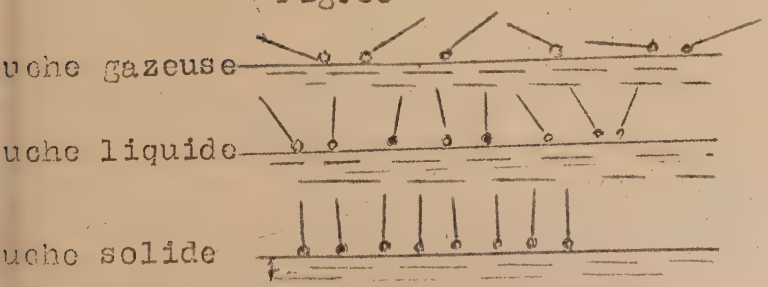
Etat solide

Fig.35



Interprétation de l'accroissement du grand intervalle d'après Stauff par pénétration des molécules d'eau entre les groupes polaires.

Fig.29



Représentations schématiques
os couches monomoléculaires Fig.36

Donc ces mousses ne se forment qu'à partir d'une concentration critique où la couche d'adsorption est à son maximum de densité. Nous verrons bientôt les autres qualités que doit rassembler la couche d'adsorption tapissant une bulle de savon stable.

Déplacement du point critique

Ce sont les facteurs influençant la solubilité moléculaire qui déplacent en même temps le point critique.

Ces facteurs sont : a) la longueur des chaines des Acides gras constituant les savons. Les chaines courtes présentent une solubilité plus grande. Il faut donc une concentration plus grande pour le même point critique. Les termes inférieurs ne donnent pas de micelles, donc pas de mousse.

b) la présence des électrolytes. Ceux-ci diminuent la solubilité moléculaire . Les micelles apparaissent plus tôt : la mousse se forme pour une concentration plus faible.

Cependant si la concentration devient trop forte nous assistons au phénomène du relargage : la couche superficielle devient solide. L'état micellaire cesse et il se forme des microcristaux.

c) la température : suivant que l'on se trouve en dessus ou en dessous du point de Krafft, on déplace le point critique.

Etude des couches monomoléculaires : Couches solides mésomorphes, liquides et gazeuses

C'est par l'étude des couches moléculaires que l'on peut mettre en évidence ces différents états physiques.

On sait déjà que les corps gras peuvent s'étaler à la surface de l'eau de façon à ne constituer qu'une seule molécule en épaisseur.

Ces couches, nous l'avons noté déjà; provoquent des abaissements notables de la Tension Superficielle par rapport à l'eau.

On décèle aussi leur existence par d'autres moyens. Par exemple : par saupoudrage de la surface avec du talc et soufflage à la surface de l'eau.

Sur une surface d'eau pure les grains de talc balayés par le jet d'air se rassemblent contre une paroi de la cuve.

Sur une surface où se trouve étalée une couche monomoléculaire le talc ne se laisse pas balayer dans ces conditions : chaque grain s'accroche à la couche grasse sous-jacente.

Il en est de même pour les solutions savonneuses ou autres solutions tensio-actives.

On peut d'ailleurs évaluer les quantités de substances adsorbées de la sorte par la surface qu'elles occupent. On constate qu'elles croissent avec la concentration.

D'autre part, les Acides gras à longue chaine donnent des couches solides, les Acides gras plus courts des couches liquides ou même gazeuses.

Ces couches sont susceptibles d'ailleurs de changements d'état par compression et par élévation de température.

On différencie de la sorte des états de couches solides mésomorphes, liquides et gazeuses. Par exemple, dans des conditions déterminées certaines substances ont une dennité superficielle telle que les molécules sont relativement éloignées les unes des autres, tandis que la couche présente une certaine élasticité.

On assimile cet état à l'état gazéux - ce dont rend compte la fig 35 - Dans d'autres conditions de densité superficielle et de température d'autres couches donnent des courbes de compression analogues à celles des liquides ordinaires. De telles couches sont dites liquides.

Enfin dans les couches solides les encombrements moléculaires correspondent exactement aux encombrements des mêmes molécules dans l'état solide cristallisé.

En même temps, on constate que la compresssibilité de ces couches est très faible.

Cependant, il existe entre l'état solide et l'état liquide un état intermédiaire dit mésomorphe, dont la présence, dans certaines conditions que nous verrons plus loin, correspond justement à la formation d'une mousse stable.

Ces couches mésomorphes sont plus visqueuses que les couches liquides. Elles sont fluides néanmoins. Leur état est bien plus condensé : les distances intermoléculaires se rapprochent de celles que l'on mesure dans les couches solides.

Les molécules y sont fortement orientées et présentent entre elles une forte cohésion latérale.

C'est par analogie avec les cristaux liquides bien connus que cet état a été appelé mésomorphe.

D'autre part, les couches mésomorphes semblent être l'élément constitutif de la structure feuilletée des savons dans l'état smectique.

En résumé une couche solide est cohérente - fragile et friable.

Les couches gazeuses sont liquides, bien que fluides, et n'ont pas de cohésion. C'est bien l'association des qualités de fluidité et de cohésion qui assure la souplesse et la résistance des bulles de mousse, et cela est réalisé dans les couches à l'état mésomorphe.

En un mot, c'est dans l'état fluide condensé mésomorphe que doivent se trouver les couches superficielles des solutions savonneuses susceptibles de donner des mousses stables.

Facteurs d'influence des couches mésomorphes

Ces facteurs d'influence sont à proprement parler les facteurs d'existence des mousses stables qui nous occupent.

Chacun des états particuliers des couches moléculaires que nous avons passés en revue - état solide, gazeux, liquide ou mésomorphe -

.../...

n'est obtenu que dans certaines conditions.

Par exemple : l'acide palmitique donne des couches liquides au dessus de 50°, il donne des couches solides à basse température et des couches mésomorphes à température ordinaire.

On peut obtenir les différents états à la même température si on expérimente d'autres termes de la série des acides gras.

Ainsi à t.o. : les acides gras inférieurs donnent des couches gazeuses
" : l'acide myristique (C^{14}) donne des couches liquides
" : l'acide palmitique (C^{16}) donne des couches mésomorphes
" : l'acide stéarique (C^{18}) donne des couches solides.

de même que les acides gras des termes supérieurs.

Or, les savons étant constitués par des mélanges de sels d'acides gras de différentes longueurs de chaine on est en droit de s'attendre à ce qu'une moyenne des qualités mécaniques des couches moléculaires se fasse.

C'est effectivement ce que montre la pratique de l'utilisation de différents savons de base dans la fabrication habituelle et normale des savons.

La température d'épreuve joue aussi un rôle capital. Dès la fin du siècle dernier Krafft avait mis en évidence une température caractéristique pour chaque sel de soude des Acides gras.

Depuis on a donné à ce point de Krafft le nom de point de clarification.

C'est, en un mot, à une véritable transformation de structure que correspond cette température - au demeurant à peu près indépendante de la concentration.

Exemple : Point de Krafft du palmitate de Na : 60 à 65 C°

Au-dessus du point de Krafft, la solution de savon se clarifie : de l'état de gel ou de suspension microcristalline le système binaire considéré passe à l'état de véritable solution colloïdale.

Pour ce qui nous concerne ici ce point de Krafft correspond à la température de fusion des couches monomoléculaires que nous étudions.

De l'état solide où elles se trouvaient les couches du cristal feuilleté du savon passent à l'état mésomorphe.

Un changement analogue se produit dans les couches qui tapissent chaque bulle de savon.

Au-dessous du point de Krafft les bulles ne peuvent exister avec une surface solide, au-dessus, les conditions sont remplies pour la formation de la mousse.

A des températures plus élevées la cohésion latérale décroit fortement.

.../...

La couche d'adsorption se trouve alors dans l'état liquide ou gazeux incompatible avec les mousses stables.

Donc pour une même température et suivant la longueur de la chaine les savons seront : soit au dessus de leur point de Krafft, soit, pour les chaines courtes très au dessous, de sorte que la cohésion ne sera plus suffisante.

Il existe donc pour chaque savon un domaine de température d'utilisation de ce savon comme moussant :

Nous en donnons quelques exemples pratiques :

Un savon constitué par du stéarate de soude mousse très mal à température ordinaire, la mousse se développe vers 80 ° C

Par contre, l'oléate de soude, dans les mêmes conditions de concentration, mousse dès la température ordinaire.

On se place évidemment dans les deux cas au dessus de la concentration, critique décrite plus haut.

En ce qui concerne nos essais convergents des tableaux fig 13 & 14 des conclusions identiques apparaissent par variation des températures d'épreuve : les hauteurs de mousse sont toujours supérieures, à 60°, (même pour des mousses peu abondantes) comparativement à celles obtenues à 20°.

Couches moléculaires mixtes

Les solutions moussantes de savon sont constituées par les sels de soude d'un mélange de plusieurs acides gras.

Les couches mixtes, formées de couches d'adsorption propres à chaque savon ont été également étudiées et présentent elles aussi des particularités intéressantes.

Elles constituent dans certains cas l'équivalent de véritables alliages.

Pour certains mélanges, alors que chacun des constituants donne une couche fluide, la couche mixte observée est un véritable édifice cristallin solide.

Certains corps additionnés aux solutions de savon normaux pourront nuire à la formation de mousse en solidifiant la couche superficielle.

C'est ce qui se produit avec telle terre de charge, à certaines concentrations tout au moins, d'après ce que montre les valeurs de l'indice de mousse dans notre essai du savon repère [illegible] - tableau fig 13 - avec le kaolin.

D'une manière générale la couche d'adsorption de l'élément nouveau constitue un élément de désordre dans l'architecture de la mousse stable.

Cet élément nouveau provoque parfois cependant une consolidation sous d'autres conditions bien définies.

.../...

Nous en donnons pour exemple nos courbes de mousse obtenues, toutes choses égales d'ailleurs, par variation de la nature de la charge sur une solution de résinate - tableau fig 12.

Dans ce cas les couches d'adsorption propres à chaque constituant fournissent une couche mixte qui améliore la mousse du produit pur.

Si l'on double la teneur en élément colloïdal, par augmentation de la charge, la couche d'adsorption mixte alors constituée subit une modification et la mousse est plus fragile - tableau fig 14.

En bref, dans les exemples donnés, la molécule étrangère est donc un élément de désordre qui amène suivant le cas, suivant sa nature, suivant sa concentration même, un remaniement dans l'édifice constitué par la couche mixte.

Ce remaniement se traduit par l'exaltation de la mousse, ou à l'inverse, par son effondrement.

Les savonniers savent bien d'autre part que l'adjonction de résine aux savons de suif apporte à ces derniers la faculté de mousse dès la température ordinaire.

On peut schématiser le phénomène en disant que la couche mixte stéarate de soude + abiétate de soude se trouve dans l'état mésomorphe dès la température ordinaire.

Ceci n'est vrai d'ailleurs que pour des teneurs relativement faibles en acide résinique. Pour de fortes teneurs on n'obtiendrait plus que des mousses médiocres.

RESUME & CONCLUSION GENERALE

L'étude pratique que nous avons faite des matériaux utilisés en économie de guerre pour l'élaboration des Savons de Ménage et des Savonnettes de Toilette, chargés l'un et l'autre aux terres inertes, nous a amené à l'emploi de diverses méthodes d'appréciation ou de mesure des propriétés propres des matériaux mis en oeuvre.

A vrai dire, tant les données de l'analyse chimique la plus éprouvée que les conclusions minéralogiques les plus avancées ne nous fournissent, sur les terres de charge de savonnerie, que les formules exactes des constituants définis.

Aussi intéressantes que soient ces formules, elles ne donnent pas le moyen de mettre en évidence les propriétés colloïdales des constituants de nos mélanges à base de savon et de terres.

Il était donc à prévoir qu'aborder le problème sous l'angle des propriétés colloïdales nous apporterait un mode d'appréciation de telles propriétés colloïdales.

C'est ainsi, qu'après avoir soumis nos terres aux essais physiques habituels, nous avons poussé leur examen au moyen de l'appareillage de Lecomte de Nouy.

Les réseaux des courbes obtenues font apparaitre les variations de Tension Superficielle recherchées.

Nous avons complété notre étude pratique des terres de Savonnerie par leur influence sur la mousse dans des conditions bien déterminées.

Nous avons ainsi mis en évidence que s'il n'existait pas de relation de cause à effet mesurable entre l'apparition de la mousse et les variations de la Tension Superficielle il existait tout au moins une relation de concomitance.

L'étude théorique des deux classes de produits que nous avons abordée en vue de la connaissance de leurs constitutions intime et de leurs mousses nous a conduit à considérer l'échelle moléculaire comme susceptible de nous apporter des renseignements satisfaisants.

La structure fine des éléments considérés est bien le caractère capital qui l'emporte et explique les propriétés propres des composés examinés.

La nature colloïdale des savons et de la portion colloïdale plus ou moins importante de nos terres trouve, alors, son explication.

De même d'ailleurs que les phénomènes de formation des gels ou des mousses, dûs les uns et les autres aux actions intermoléculaires.

Ces actions intermoléculaires et les forces qu'elles développent sont responsables de l'adsorption et des effets de la Tension Superficielle.

Nous avons ainsi montré comment le point de vue moléculaire

.../...

explique l'allure des phénomènes expérimentaux. Ceux-ci nous ont fourni l'occasion, par l'établissement des diverses familles de courbes présentées d'établir la liaison entre la pratique observée et la théorie proposée.

Rappelons par exemple à ce propos les conclusions des tableaux fig 13 & 14 de nos " essais convergents " et rapprochons-les des considérations issues de notre étude théorique de la stabilité des mousses.

C'est bien l'état physique particulier de la couche superficielle qui conditionne la formation et la stabilité des mousses et des écumes obtenues et observées. Cet état physique est d'ailleurs sous l'influence de la nature des acides gras constitutifs du savon, de la température d'épreuve, de la concentration critique en savon anhydre.

Toutes ces conditions définissent le point d'apparition des micelles.

Nous avons aussi mentionné qu'aux différentes températures d'utilisation il existe un acide gras donné dont les savons alcalins possèdent les propriétés moussantes les meilleures en volume et stabilité.

C'est ainsi qu'à température ordinaire, les savons d'acide laurique (C^{12}) paraissent les meilleurs.

Dans l'eau tiède ce sont ceux à base d'acide myristique : (C^{14}) A 70° C : ceux de l'acide palmitique (C^{16}), à 82° C ceux de l'acide stéarique (C^{18}).

Pour les savons chargés, les considérations de température et de concentration en produit actif subsistent.

Il faut y ajouter la notion du rapport savon/terre/ que nous avons fait varier dans nos " essais convergents " - Les valeurs du tableau fig 12 ont fait apparaitre entre autres conclusions, le fait que certaines terres jouissent de la faculté de jouer le rôle de " protecteur " de la mousse, par formation de couches mixtes, sur les solutions de résinate en particulier.

Nous rapprochons cette constatation expérimentale de cette pratique empirique qui conduit les savonniers, soit à utiliser des acides gras à chaine plus courte (destinés à fluidifier la couche moléculaire même à froid), soit à ajouter aux savons de suif, des résinates (qui diminuent la cohésion par suite d'un certain désordre relatif qu'ils introduisent dans la couche superficielle).

Nous avons ainsi passé en revue, au cours de notre travail, les propriétés en savons et des terres de charge utilisées en mélange aux savons durant les années de restriction.

Les corps composés dont il s'agit s'orientent naturellement, en présence d'eau, en formant des couches monomoléculaires, tant à la surface de l'eau qu'au sein de la solution, ou de la micelle, ou de la surface de la bulle de savon.

C'est là la conséquence du fait général de l'organisation que l'on rencontre partout dans les forces de la nature.

La cristallographie courante n'est pas la seule à donner de ces exemples. L'organisation moléculaire dont nous nous sommes entretenus rend compte de l'existence d'une micro-cristallographie aussi attrayante.

C'est bien elle qui nous apprend que dans le microcristal qu'est le molécule des corps étudiés les groupements polaires ne peuvent donner qu'un réseau ionique alors que les chaines paraffiniques forment un réseau dans lequel les liaisons sont homopolaires.

Tout ce qui a été écrit ici est dominé par l'idée de régularité matérielle, de distribution géométrique en un mot de cohésion intermoléculaire.

C'est donc véritablement la nature et la valeur des forces entre molécules qui assure la solidité de l'ensemble.

Ces forces, avons-nous vu, sont de nature électrique et ne sont elles-mêmes que les effets de la structure polaire des matériaux considérés.

DOCUMENTATION BIBLIOGRAPHIQUE CONSULTEE

iteur	Titre de l'ouvrage ou de la Revue		Année	Editeur
ıl Bary	Chimie des colloïdes		1929	Dunod
" "	Les colloïdes, leurs gelées, leurs solutions		1921	"
Duclaux	Les colloïdes		1925	Gauthier Villars
"	Traité de chimie physique		1934	Herman
Dubrisay	Les colloïdes, Conférences A & M		1930	notes d'auditeur
Dervichian	Bull, Soc, Chim, Fr	Av.M.J.	1945	"
Dervichian Démarcq	" "	Oct. N. Déc.	1945	"
Dervichian	Industrie des Corps Gras : Formation et stabilité des mousses	Juin	1944	Sc.Pro. Doc.
Mathieu	Corps Gras savon : Couches monomoléculaires	Déc.	1943	" " "
de Lapparent	Connaissance des Terres décolorantes dans " Revue des Chim. Industr. "		1937	" " " N° 546
"	C.R. Ac. S. tome 209	31 Juil.	39	"
Géribéré	La Bentonite, Les Argiles, Colloïdales		1941	Dunod
Dervichian Lachampt	Bull, Soc. Chim. Fr		Juil. Août 1945	Dunod
"	" " " "		Juil Août 1946	Dunod

E M U L S I O N S

_o_o_o_o_o_o_

GENERALITES et DEFINITIONS (Emulsions
) Emulsionnants
(Emulseurs

DEGRE DE DISPERSION

TYPES D'EMULSION

DETERMINATION DES PHASES

STABILITE DES EMULSIONS

STRUCTURE et ROLE des COUCHES SUPERFICIELLES

OBTENTION D'UN TYPE D'EMULSION

TENSION SUPERFICIELLE LIMITE et SOLUBILITE PREFERENTIELLE

INVERSION des EMULSIONS

FACTEURS d'INFLUENCE de FORMATION et de STABILITE

ANALYSE des EMULSIONS

LES EMULSEURS

RESUME

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

E M U L S I O N S

GENERALITES et DEFINITIONS

Les émulsions sont des systèmes de deux phases non miscibles et dispersées.

L'une des phases est dispersée dans l'autre sous forme de globules.

La première phase constitue la phase dispersée, l'autre la phase continue.

Cette définition s'étend aussi bien à des produits compacts, pâteux ou liquides.

Le champ d'application du phénomène d'émulsion est très vaste.

Nous citons quelques exemples, non limitatifs d'ailleurs : les crêmes, gels et gelées, les suspensions, les graisses, les huiles solubles.

La qualité primordiale d'une émulsion est de se former facilement et d'être stable un temps suffisamment long.

EMULSIONS, EMULSIONNANTS et EMULSEURS

En dispersant un liquide pur dans un autre liquide pur, non miscible, il est difficile, sinon impossible, d'obtenir des émulsions stables, les seules qu'il soit intéressant de réaliser.

Il est nécessaire d'additionner le mélange des deux corps en présence d'un agent dit émulsionnant.

Celui-ci, qui agit parfois en quantité infime, stabilise l'émulsion.

Les agents émulsionnants sont nombreux. Donnons comme exemple les savons, dont les solutions plus ou moins concentrées entourent le phase dispersée d'une couche monomoléculaire.

Le sujet de la formation mécanique des émulsions n'est cependant pas à rejeter : il faut donc aborder également la question des émulseurs.

Les émulseurs sont des appareils destinés à réaliser les émulsions stables, en supposant convenablement choisis les liquides à émulsionner et leur agent émulsionnant.

Un bon émulseur doit permettre d'obtenir, dans les meilleures conditions, avec le minimum de dépense, l'émulsion homogène du degré de dispersion désiré.

DEGRE DE DISPERSION

D'après STAUMM et KRAEMER (Réf. I) le degré de dispersion obtenu dans un émulseur est la résultante de deux tendances opposées :

a) la division des globules produite par un brassage, soit par un laminage, soit par éclatement des globules par percussion.

b) la tendance des globules à se rassembler par contact.

Les deux tendances sont influencées de façons différentes par la tension interfaciale, le rapport des volumes la viscosité, la densité des phases, l'homogénéité.

L'agent émulsionnant a pour effet de gêner l'agglomération des globules de la phase dispersée et d'augmenter la cohésion de la phase continue.

Il y a lieu d'attacher moins d'importance au degré de dispersion qu'à la nature de la surface mettant en contact la phase dispersée et de la phase continue.

Notons cependant les valeurs du tableau suivant, emprunté à DUCLAUX (2) et donnant les dimensions des particules de différents types de dispersion

- Des dimensions visibles à 0.0I mm : mélange grossier
- de 0.0I mm ..... à 0.I µ : suspension - émulsions
- de 0.I µ ..... à 0.00I µ : solutions colloïdales
- au-dessous de 0.00I µ . : solutions vraies

Les dimensions adoptées sont d'ailleurs arbitraires et ne donnent qu'un ordre de grandeur. Il existe toute une gamme de types et de combinaisons possibles de dispersions entre deux phases non miscibles.

TYPES D'EMULSION

Deux types d'émulsion sont admis :

a) le type eau dans l'huile - où l'huile constitue la phase continue - appelée émulsion W.O. c'est à dire : water in oil

b) le type huile dans l'eau - où la phase continue est formée par l'eau - appelé émulsion O.W. c'est à dire oil in water.

DETERMINATION DES PHASES

Parmi les méthodes prénonisées pour la détermination des phases d'une émulsion, nous citerons, d'après CLAYTON (3) :

a) LA METHODE à L'INDICATEUR qui consiste à utiliser un colorant soluble dans l'une des phases. Selon sa nature, le colorant reste dans les globules ou se disperse dans la phase continue.

Exemples : Le méthylorange soluble dans l'eau colore les globules dans une émulsion "Eau dans l'huile" et se répand dans la phase continue d'une émulsion " Huile dans l'eau ". Le soudan III est un colorant soluble dans l'huile. Il colore les sphérules d'huile des émulsions "Huile dans l'eau" et la phase continue des émulsions " Eau dans l'huile "

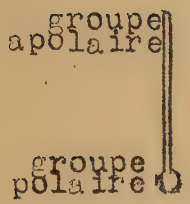
b) LA METHODE DE LA DILUTION PAR GOUTTES - On sait qu'une émulsion est mouillée par le liquide qui constitue sa phase continue.

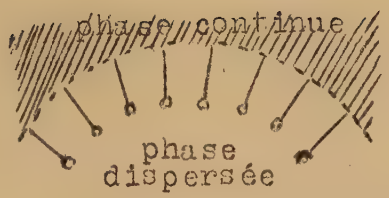
Une goutte d'eau déposée sur la surface s'étale si l'émulsion est à phase continue eau, mais elle reste en gouttelettes si c'est l'huile qui constitue la phase continue.

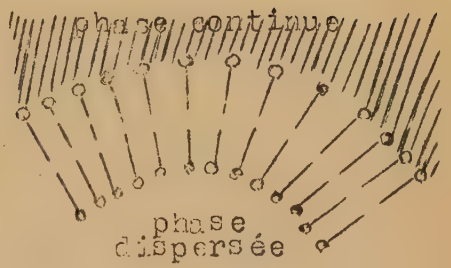
c) LA METHODE DE LA CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE - L'émulsion est susceptible de laisser passer le courant électrique si la phase continue est aqueuse. Elle n'est pas conductrice si la phase continue est constituée par l'huile.

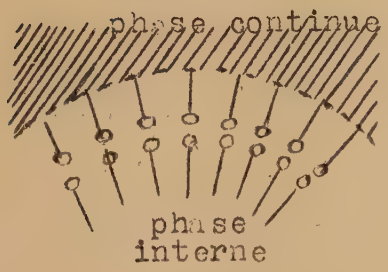
EMULSIONS

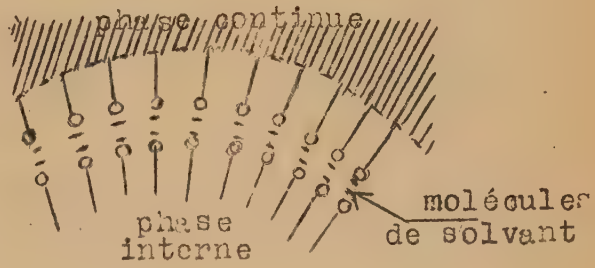
Types de films protecteurs.

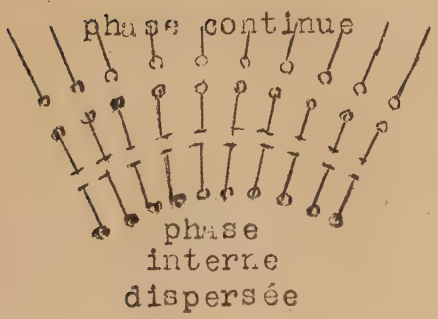


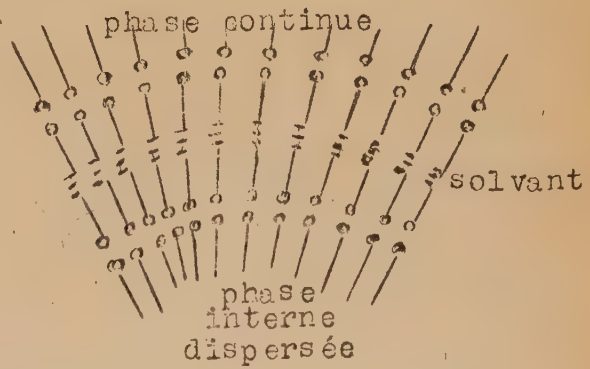












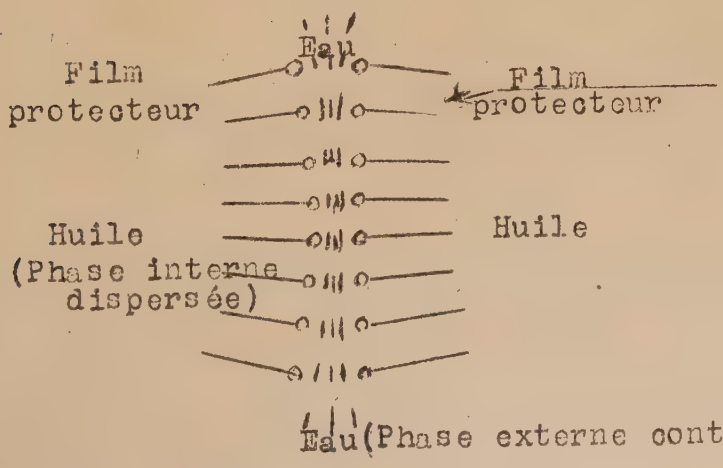


Schéma d'émulsion "Huile dans l'eau.

STABILITE DES EMULSIONS

La stabilite d'une émulsion est assurée par l'existence d'une couche de passage recouvrant les particules dispersées

Cette couche a une face mouillée par l'eau tandis que l'autre est mouillée par l'huile.

Rappelons que cette couche interfaciale est constituée (comme le montre les figures) par un assemblage de molécules comporant une longue chaine soluble dans l'huile et un groupement ionisé ayant pour l'eau une grande affinité - par exemple CCO - ou SO^3.

De telles couches monomoléculaires sont formées autour de chaque granule ou élément de la phase dispersée et assurent la stabilité du système

Les propriétés des émulsions sont fonction des qualités physiques et mécaniques de la couche interfaciale et en particulier de son état de plus ou moins grande fluidité.

Notons également que l'action mécanique ne peut en aucun cas, comme le voudrait cependant un préjugé encore trop répandu assurer la stabilité d'une émulsion en l'absence d'un agent émulsionnant convenable (4)

STRUCTURE et ROLE DES COUCHES SUPERFICIELLES

Si l'on représente chaque molécule du corps actif formant la couche superficielle (qui assure la stabilité de l'émulsion) par le schéma simple habituel constitué par un batonnet orienté on observe : d'une part, la présence d'un groupe polaire à une extrémité et, d'autre part, d'un groupe apolaire à l'autre extrèmité.

On reconnait ici le caractère polairede la molécule et sa conséquence immédiate : l'orientation moléculaire au contact d'un liquide polarisant.

Dans les cas plus complexes, faisant intervenir plusieurs constituants, on propose les représentations fonnées par les figures schématiques, où l'on voit à la fois intervenir la notion de solubilité réciproque et celle d'interpénétration méléculaire

Il en résulte que les propriétés superficielles de telles couches, simples ou mixtes, sont directement liées aux propriétés des couches d'adsorption, tant à la surface libre de la solution qu'aux interfaces.

On sait que la présence de ces couches se manifeste par un abaissement de la tension superficielle ou de la tension interfaciale.

Remarquons cependant ici que l'abaissement de la tension superficielle ou interfaciale n'est que l'indication de l'existence d'une couche superficielle et non pas la cause de l'effet d'adsorption que celle-ci représente.

D'après D. DERVICHIAN (5), on peut résumer ainsi le rôle de la structure des couches superficielles :

"Pour les émulsions et les mousses, la stabilité ne peut être "assurée que si les couches qui enrobent les gouttelettes en "suspension, comme celles qui tapissent les parois des bulles, " ne s'accolent pas lorsqu'elles viennent en contact.

OBTENTION D'UN TYPE D'EMULSION

Nous avons vu que lors de la formation d'une émulsion, tout se passait comme s'il existait (à la surface du liquide et aux interfaces constituées par les globules du corps dispersé) une membrane uniformément tendue ou couche de passage.

L'aire de la surface commune tend à diminuer et à démontrer que les volumes élémentaires tendent vers le volume pour lequel la surface sera la plus petite possible, c'est à dire vers la forme sphérique (BOUASSE : 6)

Ceci posé, quelles sont les causes déterminant l'obtention d'un type donné plutôt que du type inversé ?

NEWMANN (7) fait remarquer que le benzène est toujours émulsionné dans l'eau en présence d'oléate de soude et que l'inverse se produit en présence d'oléate de magnésie. Le premier est un savon soluble dans l'eau, le second soluble dans l'huile.

CLOWES (8) classe les électrolytes en deux groupes, les uns donnant un type d'émulsion, les autres fournissant le type inverse.

Dans le premier groupe, donnant l'émulsion huile dans l'eau, sont compris les sels de cations monovalents - lithium, sodium, potassium, alcalis. Dans le second groupe (émulsion eau dans l'huile), nous relevons lessels de cations di et trivalents calcium, strontium, fer, baryum, aluminium.

PICKERING (9) étudiant les conditions d'obtention d'une émulsion stable "huile dans l'eau" avec un émulsionnant solide, fait remarquer que celui-ci doit être mouillé plus par l'eau que par l'huile.

BANCROFT(IO) suggère que les types d'émulsion sont influencés par les solubilités relatives de l'agent émulsionnant dans l'eau ou dans l'huile. Il formule l'hypothèse de la courbure préférentielle du film interfacial.

TENSION SUPERFICIELLE LIMITE et SOLUBILITE PREFERENTIELLE

Le film interfacial présente deux tensions superficielles une tension superficielle film-huile et une autre film-eau.

Le film interfacial plus soluble dans l'une des deux phases, l'eau par exemple, abaisse la T.S. film-eau plus que l'autre.

La convexité se tournera du côté de la plus petite tension superficielle.

En bref, tous les auteurs précédemment cités se rangent à la théorie de la tension superficielle limite et à la notion de la solubilité préférentielle.

Il en est de même de BOUTARIC (II) qui considère que la phase continue d'une émulsion est déterminée par la solubilité préférentielle pour l'eau ou l'huile du corps émulsionnant.

Cet auteur donne une liste de corps stabilisants pour chaque type d'émulsion.

Ainsi pour le type huile dans l'eau on a recours à :

- Oléate de soude, savons alcalins, gélatine, saponine, albumine, lécithine, caséine.

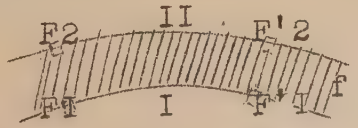
et pour le type eau dans l'huile on utilise :

-Oléate de chaux, savons de métaux lourds, lanoline, résine dammar, résine de térébenthine, caoutchouc.

D'après AUDUBERT (I3) en se basant sur la polarité moléculaire et sur le rôle des forces de cohésion qui assurent la stabilité du film protecteur, on peut comprendre que certains émulgateurs favorisent la formation d'un type d'émulsion plutôt que d'un autre type.

Par exemple, si l'on considère le film f formé à la limite de séparation de 2 milieuxIet II un élément de surface S se trouvera soumis à des forces de cohésion FI F'I et F2 F'2. Suivant que FI est plus grand ou plus petit que F2 la membrane se refermera soit sur le milieu I ou sur le milieu II.

En outre, on peut admettre que l'intensité des forces telles que FI et F2 est directement liée aux actions réciproques des différents groupes actifs du type moléculaire considéré.



INVERSION DES EMULSIONS

Ainsi se trouve rattaché à la dissymétrie moléculaire l'action d'un savon de métal lourd, d'un résinate, qui favorisent l'un et l'autre les émulsions du type eau dans l'huile. Il en est de même du rôle équivalent dessavons alcalins en ce qui concerne la formation d'émulsion huile dans l'eau.

Le même mécanisme intervient aussi dans le phénomène de l'inversion des émulsions par l'emploi d'un réactif capable d'inverser les forces de cohésion par modification, entre autres propriétés, de la solubilité préférentielle du film interfacial considéré.

Au cours de cette modification on peut admettre que l'on passe par un stade où les forces FI et F2 s'équilibrent.

Qu'observera-t-on alors ? Une simple agitation mécanique suffit pour amener la séparation des phases constitutives qui se rassemblent chacune de son côté, sous l'effet de la coalescence.

On obtient pratiquement ce phénomène par l'addition progressive, à une émulsion donnée, d'un réactif susceptible de provoquer une émulsion inverse.

Par exemple, rappelons à ce propos, le rôle de l'addition de réactifs tels que sulforicinates ou résinates dans les procédés de séparation, par centrifigation, d'émulsions à phase homogène aqueuse.

Ainsi également, CLOWES (^) étudiant l'action antagoniste de CI 2 Ca et NaoH sur une émulsion "eau -huile d'olive" montre que l'addition progressive de Ca CI 2 amène à un point critique d'in version où l'émulsion est instable pour la valeur du rapport $\frac{NaoH}{CI\ 2\ Ca} = \frac{4}{I}$

La soude en présence du système "eau -huile d'olive" donne comme composé constituant la couche de passage, l'oléate de Na, à solubilité préférentielle pour l'eau, déterminant une phase continue "eau ". L'addition progressive de chlorure de calcium substitue au film d'oléate de Na un film d'oléate de Ca dont la solubilité préférentielle pour l'huile va provoquer l'inversion de l'émulsion.

Au point critique oléate Na et oléate Ca sont en proportion équivalente, l'émulsion est instable.

La règle de solubilité préférentielle permet donc de prévoir les incompatibilités d'une émulsion d'un type donné avec les corps actifs que l'on désire y incorporer.
M.LIER (I5) résume d'ailleurs ainsi la question: "Une émulsion sera détruite ou inversée par tout composé amenant la désorganisation du film interfacial ou sa substitution par un film interfacial présentant une solubilité préférentielle inverse."

FACTEURS D'INFLUENCE DE FORMATION ET DE STABILITE DES EMULSIONS

Comme on l'a vu, la génèse et la stabilité d'un type déterminé d'émulsion sont liées à l'existence et à la nature du composé constituant la couche de passage et dépendent directement de la solubilité préférentielle de ce dernier.

Cependant on peut écrire, d'après Dervichian et Lachampt (4 et 5) que c'est principalement de l'état physique de la couche superficielle constituant la couche de passage que dépendent les propriétés exigées pour la formation et la stabilité des émulsions.

Il faut rappeler ici les différents états physiques des couches monomoléculaires dont il s'agit, et que l'on a étudié au moyen de leurs isothermes de compression.

Dans les couches adsorbées l'aire moléculaire dépend de la concentration de la solution, donc la couche adsorbée atteint sa densité critique à partir d'une concentration critique.

Les couches fluides se distinguent par le degré de condensation et de l'orientation des molécules.

Il existe un état fluide pour lequel les molécules sont particulièrement condensées, cet état est appelé : état mésomorphe.

La cohésion latérale entre les chaines est alors suffisamment grande pour donner à ces couches un caractère intermédiaire entre les couches solides et les couches fluides.

Les couches mésomorphes jouent un rôle fondamental dans le phénomène de l'émulsion.

La température joue aussi un très grand rôle.

La température d'apparition d'une phase donnée est d'autant plus élevée que la chaine est plus longue. Comme exemple nous citons le stéarate de Na qui donne une couche solide à la température ordinaire, alors que la couche est fluide avec le laurate ou le caprate

Une élévation de température diminue la cohésion latérale et fait passer l'état de la couche de solide à mésomorphe.

C'est ainsi que les émulsions à base de stéarate de Na se forment à température voisine de l'ébullition.

D'autre part, à une température donnée, la cohésion étant d'autant plus forte que la chaine est plus longue, on comprend que les termes inférieurs d'une même série donnent des couches fluides alors que les termes supérieurs donnent des couches solides.

Les mêmes auteurs, s'appuyant sur les considérations précédentes tirent la conclusion que l'on pourra corriger les défauts de certains émulsionnants en fluidifiant une couche qui serait trop rigide ou, au contraire, en donnant plus de cohésion à une couche trop fluide.

L'empirisme et la recherche systématique ont conduit le chimiste, soit à utiliser des mélanges de corps gras comprenant des acides saturés et des acides non saturés, soit à fluidifier la couche protectrice d'une émulsion, même à froid, par l'emploi d'acides gras à chaine plus courte. On élargit ainsi le domaine d'utilisation en modifiant la cohésion ou en introduisant un désordre relatif dans la couche superficielle.

AUTRES FACTEURS intervenant dans la formation et la stabilité.

a) DENSITE: La densité intervient mais pour une faible part dans la stabilité des émulsions. DUCLAUX (2) a montré que l'huile d'olive émulsionnée avec des alcools de différents degrés donnait un maximum de stabilité pour l'alcool à IO degrés (cette concentration correspond à une égalité des tensions superficielles) et à 60 degrés (où il y a égalité des densités).

b) RIGIDITE, VISCOSITE : DUCLAUX a également montré que, toutes choses égales d'ailleurs, les solutions les plus visqueuses forment les émulsions les plus stables, et que les émulsions ne sont stables qu'avec une rigidité suffisante.

c) CHARGE ELECTRIQUE : Les particules en suspension dans la phase continue dont chargées électriquement. On peut le constater par électrophorèse. Les particules se déplacent, soit vers le pôle positif, soit vers le pôle négatif et l'on sait que les particules de même signe se repoussent, s'opposant ainsi à la floculation. Ces remarques expliquent l'action de l'ajoute de certains électrolytes.

d) pH. DUCLAUX (2) note les phénomènes de sédimentation plus ou moins rapide des suspensions d'argile suivant le pH. Effet maximum vers pH 4 à 4,5, effet minimum entre pH 9 à IO.

KRAITZ (I4) étudiant les émulsions d'huile minérale et de gomme adragante trouve que le maximum de stabilité est obtenu à pH 2.

e) MOUVEMENT BROWNIEN : Dans les émulsions fluides très fines ou la proportion de la phase dispersée est très faible par rapport à celle de la phase continue, le mouvement brownien tient en agitation constante les particules en suspension et il est d'autant plus intense que celles-ci sont plus petites.

En résumé : Si la densité, la viscosité, les charges électriques, le pH, le mouvement brownien jouent un rôle dans la formation et la stabilité des émulsions, ce rôle n'apparait cependant que secondaire par rapport à l'importance de la nature du corps constituant la couche de passage, de la solidité du film interfacial qu'il engendre et de la rigidité de la phase continue.

ANALYSE DES EMULSIONS

Il y a lieu de déterminer d'abord le type de l'émulsion (eau dans l'huile ou huile dans l'eau) par l'une des méthodes mentionnées.

On classe ensuite l'émulsion étudiée dans l'un des groupes types.

L'examen à l'ultra-microscope permet ce travail surtout en ce qui concerne les émulsions complexes.

L'analyse proprement dite exige la détermination quantitative de chacune des phases.

Le dosage de l'eau et de l'huile s'effectue après destruction de l'émulsion par un procédé convenable.

L'emploi d'un électrolyte, l'usage d'un acide (par exemple HCl à l'ébullition) désorganise le film protecteur et amène la séparation des phases.

S'il s'agit d'une émulsion fluide, ou d'huile minérale et d'eau, ou d'huile végétale et d'eau, l'huile est extraite par un solvant approprié.

Les solutions obtenues sont rassemblées et évaporées, le résidu huileux est pesé.

Pour une émulsion à consistance pâteuse du même type simple on dose la phase huileuse par extraction, par le même procédé, ou bien encore par pesée directe du gâteau formé après destruction de l'émulsion et dessèchement à l'étuve.

Dans le cas de certaines émulsions complexes dans la composition desquelles entrent des corps gras, des gommes, des bentonites, etc.. on détermine séparément: d'une part, la quantité d'eau, les matières grasses, les substances émulsionnantes; d'autre part, la phase huile minérale et, s'il y a lieu, la proportion du corps colloidal.

Une prise d'essai donne l'humidité, après séjour à l'étuve, et, éventuellement, la proportion de volatil autre que l'eau.

La même prise d'essai ou une nouvelle quantité de matière à analyser donne, après destruction de l'émulsion et extraction au solvant la proportion des acides gras du savon ou de l'émulsionnant détruit.

Si celui-ci est stable dans ces conditions, il faudra l'isoler et le caractériser par les méthodes habituelles. La méthode de séparation intéresse alors les constituants suivants:
a) Acides gras ou acides résineux (combinés et libres)
b) matières non saponifiées et non saponifiables.
c) émulsifiants divers, sulfonés ou non (alcools gras, etc...)

Les quantités de substances pulvérulentes inertes peuvent généralement être calculées par différence.

On en effectue aussi la séparation en vue de les caractériser (talc, kaolin, bentonite, etc...).

LES EMULSEURS

Nous avons bien noté que les appareils appelés émulseurs ou émulsionneurs n'interviennent que comme agent mécanique pour réaliser la dispersion en supposant convenablement choisis lesliquides à émulsionner et leur agent émulsionnant.

Les émulseurs doivent fournir dans les meilleures conditions de rapidité, avec le minimum de dépenses, l'émulsion homogène du degré de dispersion envisagée.

L'action mécanique de tels appareils ne peut en aucun cas assurer la stabilité d'une émulsion en l'absence d'un agent émulsionnant convenable.

Nous avons énuméré et examiné les facteurs qui interviennent dans la stabilité des émulsions.

Il nous faut mentionner ici les différents types d'émulseurs les plus connus, renvoyant aux ouvrages spécialisés pour tout détail dépassant le cadre de cette étude (15). Nous donnons, sous forme de tableau, les différentes classes de tels appareils, assurant ou facilitant la division de la phase dispersée en très fins globules, et donnant ainsi des émulsions stables et homogènes dans les conditions définies précédemment.

CLASSES	TYPES	OBSERVATIONS
A) Emulseurs à agitation	1) agitation du récipient 2) agitation du mélange	a) Ultrasons b) agitation mécanique
B) Emulseurs à injection		
C) Emulseurs à laminage	1) Broyeurs colloïdaux Emulseurs à frottement 2) Homogénéisateurs	Problème commun : Alimentation des phases.
D) Emulseurs à percussion		
E) Emulseurs combinés (percussion et laminage)		

RESUME

Nous avons ainsi fait le point de ce que l'on doit savoir au sujet des émulsions, des émulgateurs ou agents émulsionnants et des émulseurs.

Rappelant successivement ce que sont les émulsions, les différents types d'émulsions, et comment on les distingue, pourquoi et dans quelles conditions les émulsions se forment et restent stables, nous avons montré comment on explique de nos jours ces phénomènes, notamment par les notions de tension supercielle limite et de solubilité préférentielle.

On rattache ainsi à la structure moléculaire assymétrique et au phénomène général des lames minces ou des couches superficielles, tout ce qui a trait au sujet traité.

Il est aisé alors de comprendre l'action des facteurs d'influence sur la génèse et la stabilité des émulsions, sur leur obtention, leur homogénéisation, et éventuellement leur inversion - et aussi finalement leur analyse - qui fait intervenir leur destruction en vue de la séparation des constituants, de leur dosage et de leur caractérisation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Réf.N°	AUTEUR	OUVRAGE DE REFERENCE
I	STAMM & KRAEMMER	Chimie et Industrie Mars Avril I947
2	DUCLAUX	Traité de chimie physique appliquée à la Biologie - HERMANN I934
3	CLAYTON	Theory of emulsions and their technical treatment Philadelphia Blakiston's son and C° I930
4	LACHAMPT	Bull.Soc.Chim.Fr. Mai-Juin I945-Juil.Août I946
5	EBERVICHIAN	Corps gras Savons.Industrie Corps Gras passim
6	BOUASSE	Capillarité,Phéno.superficiels DELAGRAVE I924
7	NEWMANN	J.Phys.Chem. I8-45-I9I4
8	CLOWES	Koll.Zeits. I5-I23-26-I9I7
9	PICKERING	J.Amer.Chem.Soc.43-434-I92I
I0	BANCROFT	J.Phy.Chim.I7-(5I4-I8) I9I3
II	BOUTARIC	Les émulsions- Proprités générales et applications (L'industrie Chimique Novembre I935)
I2	AUDUBERT	Les colloïdes (Cours en Sorbonne)
I3	MAHLER	Formation et stabilité des émulsions Chimie et Industrie Janvier I945
I4	KRANTZ	J.Amer.Pharm.Assoc. (I950-I9-II8I)
I5	APPELL	Chimie et Industrie Mars Avril I947.